SYNTHESEN, CHARAKTERISIERUNG UND HALBLEITEREIGENSCHAFTEN OLIGOMERER UND POLYMERER ALKAPOLYENE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Bodo Bohn

aus Arnswalde

1975

Synthesen, Charakterisierung und Halbleitereigenschaften oligomerer und polymerer Alkapolyene

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Bodo Bohn

aus Arnswalde

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter : Professor Dr.G. Koßmehl
2. Gutachter : Professor Dr.G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung : 25.2.1975

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl angefertigt.
Seine ständige Gesprächsbereitschaft führte zu einer engen Zusammenarbeit, die durch viele wertvolle Hinweise und Diskussionen geprägt wurde. Für die Anregung zu dieser Arbeit, für die jederzeit gewährte Förderung ihrer Durchführung danke ich meinem Lehrer,Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl.
Herrn Prof. Dr. W. Broser sei an dieser Stelle für die problemgerechte Entwicklung und die mir gestattete Nutzung des HMO-Rechenprogramms gedankt. Seine wertvollen Ratschläge bei den Berechnungen und ihrer Interpretation ermöglichten erst die Untersuchungen im gegebenen Umfang.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, danke ich herzlich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und seine freundliche Unterstützung.
Für die Aufnahme der IR-, ^{1}H NMR- und Massenspektren sowie für zahlreiche fördernde Hinweise bei deren Interpretation danke ich Herrn Dr. Roth, Herrn Dr. Holzmann und ihren Mitarbeitern.
Herrn Prof. Dr. G.Ruban vom Institut für Kristallographie der FU Berlin, Herrn Dr. Dietrich vom Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft in Berlin und ihren Mitarbeitern danke ich herzlich für die zur Verfügung gestellten kristallographischen Daten .
Für die Bewilligung zahlreicher Tagungsreisen, die meine wissenschaftliche Ausbildung bereicherten und mir wertvolle Impulse gaben, möchte ich den Verantwortlichen meinen Dank aussprechen.

In Dankbarkeit meinen Eltern
und meiner lieben Frau

Inhaltsübersicht

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	3
3.1.	Spezieller Teil-Grundlegende Untersuchungen zur WITTIG- und HORNER-Reaktion	8
3.1.1.	Der Mechanismus der WITTIG-Reaktion	8
3.1.2.	Untersuchungen zur Darstellung des 4-Methoxy-4`--nitrostilbens	13
3.1.3.	Die Darstellung einiger Diaryl- bzw. Diheteroaryl-alkapolyene nach einer stereobegünstigten WITTIG--Reaktion	22
3.1.4.	Die Synthese des Poly(2,5-thienylenvinylens) und des Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylens) nach einer stereobegünstigten WITTIG-Reaktion	27
3.1.5.	Vorschlag eines Reaktionsmechanismus für die stereobegünstigte bzw. stereospezifische "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion	30
3.1.6.	Der Mechanismus der PO-aktivierten Olefinierung	34
3.1.7.	Untersuchungen zur Darstellung von Diaryl- bzw. Diheteroarylalkapolyenen durch PO-aktivierte Olefinierung	36
3.2.	Spezieller Teil-Die Darstellung der Ausgangsverbindungen für die geplanten Synthesen	42
3.2.1.	Die Darstellung der für die geplanten Synthesen erforderlichen WITTIG-Salze und PO-aktivierten Verbindungen	42
3.2.2.	Die Darstellung der für die geplanten Synthesen benötigten ungesättigten Aldehyde	45
3.2.3.	Die Herstellung der Na-α-Hydroxysulfonate aus Aldehyden	50

Seite

3.2.4. Die Synthesen der Anile einiger Aldehyde 51
3.3. Spezieller Teil-Synthesen der oligomeren Diarylalkapolyene und Diheteroarylalkapolyene 52
3.3.1. Die Darstellung der 1,2-Diaryl- und 1,2-Diheteroarylvinylene 52
3.3.2. Die Darstellung der 1,4-Diaryl- und 1,4-Diheteroaryl-1,3-butadiene 54
3.3.3. Die Synthesen des 1,6-Diphenyl- und 1,6-Di-2-thienyl-1,3,5-hexatriens 57
3.3.4. Die Herstellung des 1,8-Diphenyl- und des 1,8-Di-2-thienyl-1,3,5,7-octatetraens 58
3.3.5. Die Darstellung des 1,10-Diphenyl- und 1,10-Di-2-thienyl-1,3,5,7,9-decapentaens 60
3.3.6. Die Synthese des 1,12-Diphenyl- und 1,12-Di-2-thienyl-1,3,5,7,9,11-dodecahexaens 60
3.4. Spezieller Teil-Die Synthesen einiger oligomerer Arylen- bzw. Heteroarylen-1,3-butadienylene 62
3.4.1. Die Darstellung des 1,4-Bis(4-thien-2-yl-1,3-butadienyl)-2,5-dimethoxybenzols..... 62
3.4.2. Die Herstellung von 2,5-Bis(2,5-dimethoxyphenyl-1,3-butadien-1-yl)-thiophen 63
3.4.3. Die Synthese von 1,4-Bis[5-(4-thien-2-yl-1,3-butadien-1-yl)-2-thienyl]-1,3-butadien 65
3.5. Spezieller Teil-Die Synthese einiger oligomerer Azine 66
3.6. Spezieller Teil-Die Synthesen der Poly(arylenalkapolyenylene) und Poly(heteroarylenalkapolyenylene) und einiger ihrer Aza-Analogen 68
3.6.1. Die Darstellung der Poly(arylenalkapolyenylene) und Poly(heteroarylenalkapolyenylene) 68

Seite

3.6.2. Die Darstellung von Poly(p-phenylennitrilo-1,2-äthandiylidennitril) und Poly(methinhydrazindiylidenmethin) 79
3.7. Spezieller Teil-Spektroskopische Untersuchungen der hergestellten Verbindungen 80
3.7.1. Die Massenspektren 80
3.7.1.1. Die Massenspektren der synthetisierten Aldehyde... 82
3.7.1.2. Die Massenspektren der synthetisierten Anile 84
3.7.1.3. Die tabellarischen Massenspektren der Azine, der Diphenylalkapolyene, der Dithienylalkapolyene und verschiedener Butadienylene 86
3.7.2. Die NMR-Spektren 91
3.7.3. Die IR-Spektren 94
3.7.3.1. Die IR-Spektren ausgewählter WITTIG-Salze und Phosphonate 94
3.7.3.2. Die IR-Spektren einiger synthetisierter Propenale und der daraus hergestellten Na-α-Hydroxysulfonate 95
3.7.3.3. Die IR-Spektren einiger ausgewählter Anile 98
3.7.3.4. Die IR-Spektren der hergestellten Diphenylalkapolyene 100
3.7.3.5. Die IR-Spektren der dargestellten α,ω-Di-2-thienylalkapolyene 103
3.7.3.6. Die IR-Spektren einiger ausgewählter Butadienylene 105
3.7.3.7. Die IR-Spektren der synthetisierten Azine 105
3.7.3.8. Die IR-Spektren der hergestellten Polymeren 107
3.7.4. Die Elektronenspektren 114
3.7.4.1. Die Elektronenspektren einiger synthetisierter Propenale 114
3.7.4.2. Die Elektronenspektren der dargestellten Anile 114
3.7.4.3. Die Elektronenspektren der α,ω-Diphenylalkapolyene und α,ω-Di-2-thienylalkapolyene 117
3.7.4.4. Die Elektronenspektren einiger oligomerer Alka-

Seite

polyene 120
3.7.4.5. Die Elektronenspektren der dargestellten Azine... 123
3.7.4.6. Die in KBr aufgenommenen Elektronenspektren der hergestellten polymeren Verbindungen 124
3.8. Spezieller Teil-Die HMO-Berechnungen 128
3.8.1. Die Korrelation der errechneten Energie des optischen Überganges und der gemessenen Wellenzahlen $1/\lambda_{max}$ 128
3.8.2. Die Korrelation der errechneten Bindungsordnungen mit den kristallographisch bestimmten Bindungslängen 139
3.9. Spezieller Teil-Die Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen 147
3.9.1. Die O_2-und/oder H_2O-Bindung durch polymere Arylen- bzw. Heteroarylenalkapolyenylene 147
3.9.2. Die thermooxidative Beständigkeit der synthetisierten polymeren Substanzen 157
3.9.3. Die Bestimmung und Diskussion der elektrischen Eigenschaften der hergestellten Verbindungen 160
4. Experimenteller Teil 172
4.1. Allgemeine und apparative Angaben zum spektroskopischen, analytischen und präparativen Teil der Arbeit 172
4.2. Die Beschreibung der Darstellungsmethoden der einzelnen Verbindungen 173
5. Zusammenfassung 221
6. Abkürzungsverzeichnis 226
7. Literaturverzeichnis 227

1. Einleitung

Der Anwendungsbereich organischer und polymerer organischer Verbindungen für ganz spezifische Zwecke vergrößert sich stetig. Wie für Poly(arylenvinylene) und Poly(heteroarylen vinylene) sowie deren oligomere Homologe gezeigt wurde[1], lassen die Diaryl- bzw. Dihetero-arylalkapolyene und die Poly(arylenalkapolyenylene) bzw. Poly(hetero-arylenalkapolyenylene), der Gegenstand dieser Untersuchungen, auf Grund ihrer chemischen Struktur gegenüber den gesättigten Verbindungen eine höhere elektrische Leitfähigkeit, eine höhere Thermostabilität, starke Absorption im sichtbaren Bereich und eine schlechte Löslichkeit erwarten.

Erste systematische Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit organischer Verbindungen wurden für verschiedene Proteine von SZENT-GYÖRGYI[2), 3)] 1941 veröffentlicht. Unter organischen Halbleitern versteht man heute solche Substanzen, die spezifische elektrische Leitfähigkeiten von 10^{+3} bis $10^{-17}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ aufweisen. Es sei an dieser Stelle auf einige umfassende Darstellungen[4), 5), 6)], die auf die physikalischen und chemischen Aspekte organischer Halbleiter eingehen, verwiesen. Einige zusammenfassende Publikationen jüngeren Datums, die meist neben den präparativen Möglichkeiten der Darstellung die komplexe Problematik der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit organischer Verbindungen von den verschiedenen Parametern zeigen, seien erwähnt[1), 7-10)]. Auf die Vielzahl von Veröffentlichungen auf dem Gebiet der organischen Halbleiter bis etwa 1970 soll hier nicht eingegangen werden. Einige in neuerer Zeit auf diesem Gebiet erschienene Erfolgsmeldungen seien, ohne den Anspruch repräsentativ zu sein zu erheben, genannt[11-16)]. Sie berichten nahezu ausnahmslos über die Darstellung und die elektrischen Eigenschaften von Charge-Transfer-Komplexen.

Der entscheidende Durchbruch auf technischer Ebene ist den organischen Halbleitern bisher jedoch nicht gelungen. Einige Veröffentlichungen und Patente nennen Verwendungsmöglichkeiten bei der Elektrokatalyse in Brennstoffzellen[17], als Supraleiter[18], als Gleichrichter[19], als Thermoelemente[20] und als Photoelemente[21]. Untersuchungen von H. MEIER[22] belegen die Anwendungsmöglichkeit verschiedener organischer Halbleiter als Targetmaterialien für Fernsehaufnahmeröhren. Russische Autoren[6] zeigten, daß polymere organische Halbleiter bei ihrer Benutzung als " Organische temperaturkontrollierte Halbleiterwiderstände "(OTSR) herkömmlichen kommerziellen Thermistoren aus anorganischen Materialien sogar überlegen sind.

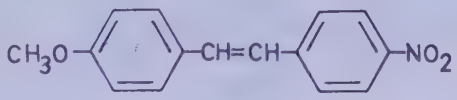
Der Vergleich der Kenndaten von Dehnungs- bzw. Spannungsmessern auf der Basis organischer und anorganischer Halbleiter zeigt für höhere Temperaturbereiche eine Überlegenheit der unter Verwendung organischer Halbleiter konstruierten Messgeräte[6].

Die geringere Empfindlichkeit organischer Halbleiter gegen Verunreinigungen, ihre größere Korrosionsbeständigkeit und die voraussichtlich niedrigeren Herstellungskosten lassen ihre technische Anwendung in speziellen Bereichen als Ergänzung oder Alternative anorganischer Halbleiter erwarten. Ein Anwendungsgebiet mit technischer Bedeutung liegt bisher für das Cu-Phthalocyanin als Photoleiter in Fernsehaufnahmeröhren[23] und für CT-Komplexe bestimmter polymerer Vinylene auf dem Gebiet der Elektrophotographie (Xerographie)[24].

2. Problemstellung

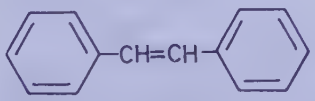
Aufbauend auf die Ergebnisse meiner Diplomarbeit sollten zunächst grundsätzliche Studien zur WITTIG-Reaktion und zur PO-aktivierten Olefinierung durchgeführt werden. Diese dienen als Darstellungsmethoden für Diaryl- bzw. Diheteroarylalkapolyene, Poly(arylenalkapolyenylene) und Poly(heteroarylenalkapolyenylene). Bei diesen Untersuchungen war auch der Stereochemie der Reaktionsprodukte besondere Beachtung zu schenken. Es galt Darstellungswege zu finden, die aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen in möglichst hoher Ausbeute das reine trans-Produkt liefern.

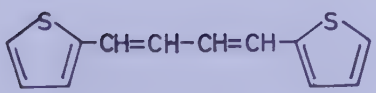
Das System



schien sich auf Grund hoher Schmelzpunktunterschiede der cis- und trans-Verbindung besonders zur Untersuchung zu eignen. In einer Versuchsreihe sollte die Darstellung des 4-Methoxy-4'-nitrostilbens unter Variation des Lösungsmittels, der Base und der Reaktionstemperatur durchgeführt werden.

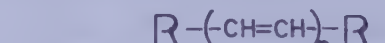
Die verschiedenen möglichen Synthesewege für einfache Systeme wie

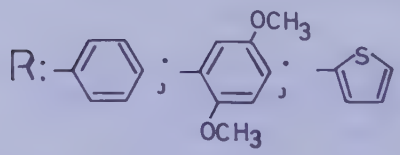




,

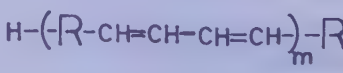
ihre Darstellungsbedingungen und erreichbaren Ausbeuten sollten als Studie für die Polymerenherstellung untersucht werden. Es war vorgesehen, die Isomerenzusammensetzung der Reaktionsprodukte an Hand der Schmelzpunkte, der IR-, NMR- und Elektronenspektren sowie mit Hilfe der Gaschromatographie zu verfolgen. Die detaillierte Aufgabenstellung sah weiter die Synthese und Charakterisierung von Diaryl- bzw. Diheteroarylalkapolyene des Typs

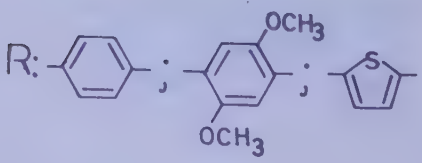




mit n = 2, 3, 4, 5, 6

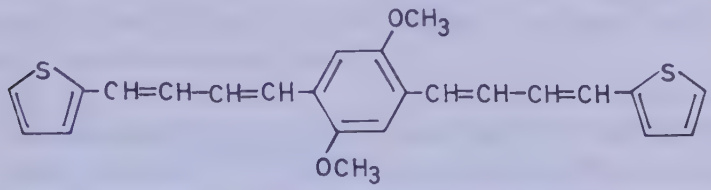
vor. Die Zusammenhänge zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Struktur sollten an diesen Beispielen studiert werden. Die Synthese von Verbindungen der Art

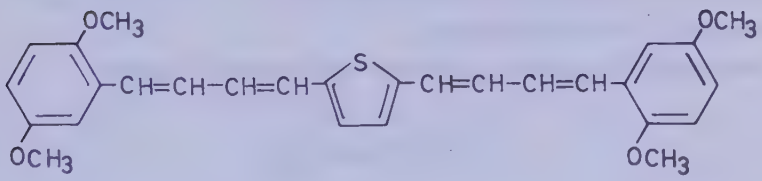




und m = 1, 2, 3

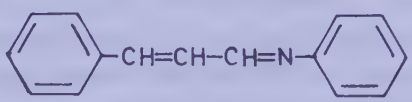
sollten eine Untersuchung der Veränderung der Eigenschaften mit wachsender Kettenlänge ermöglichen. Die in der Diplomarbeit[25] synthetisierten Butadienylene mit drei aromatischen bzw. heteroaromatischen Systemen sollten um folgende Variation bereichert werden :

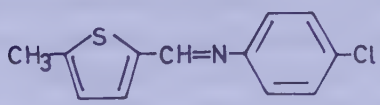




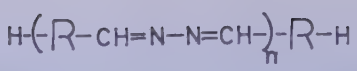
Das Studium der Darstellungsmöglichkeiten der für die geplanten Synthesen benötigten ungesättigten Aldehyde erschien von grundlegendem Interesse.

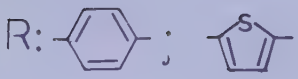
Um den Einfluß von Stickstoffatomen in der olefinischen Kette auf die Eigenschaften der Diaryl- bzw. Diheteroarylalkapolyene zu verfolgen, waren einige Azomethine und Azine homologer Bauart herzustellen, wie z.B.





und

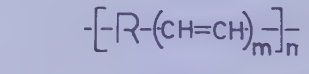


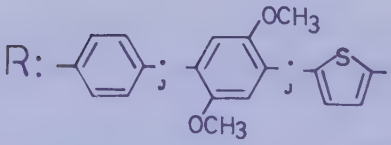


wobei n = 1, 2

Diese Substanzen würden außerdem in unserem Institut schon geführte Untersuchungen über polymere Azomethine [26-29], [1] und Azine sinnvoll ergänzen. Die Azomethine könnten weiterhin zur Anil-Synthese nach SIEGRIST [30] verwendet werden.

Die Darstellung folgender polymerer Verbindungen war geplant :





mit n >10(polymer)

und m= 1, 2, 3, 4, 5, 6

Die bei den Poly(p-phenylenalkapolyenylenen) mit m>3 beobachtete [31] Aufnahme von Wasser und/oder O_2 aus der Luft war zu klären.

Vermutete Zusammenhänge zwischen der langwelligsten Absorptionsbande der Moleküle und der thermischen Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit sollten gesucht werden. Die Ermittlung der λ_{max}-Werte der synthetisierten Substanzen sollte klären, wie die elektronischen Eigenschaften vom Polymerisationsgrad n bzw. von der Anzahl der Vinyleneinheiten m abhängen und bei welcher Größe von n und m Konvergenz eintritt. Durch Korrelation der experimentellen λ_{max}-

-Werte mit der Energie des π-π^*-Überganges nach der HMO-Rechnung sollte es möglich sein, bei bekanntem m und n innerhalb einer Substanzklasse Voraussagen über den λ_{max}-Wert bzw. die Energie des optischen Überganges zu machen. Die HMO-Moleküldiagramme würden nach der Korrelation mit kristallographischen Daten strukturelle Voraussagen möglich machen.

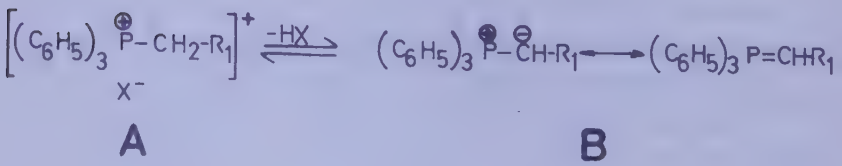
3.1. Spezieller Teil -

Grundlegende Untersuchungen zur WITTIG- und HORNER-Reaktion

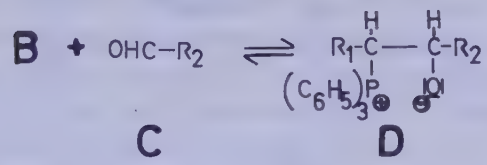
3.1.1. Der Mechanismus der WITTIG-Reaktion

Die WITTIG-Reaktion hat seit ihrer Einführung[32] im Jahre 1953 rasch eine breite Anwendung in der Laboratoriumspraxis gefunden. Auch in jüngerer Zeit sind zahlreiche Varianten dieser Reaktion entdeckt worden. Es sei hier kurz auf einige zusammenfassende Arbeiten hingewiesen[33-37]. Als WITTIG-Reaktion werden Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Carbonylverbindungen bezeichnet. Die Vorzüge dieser Methode liegen in der definierten Lage der neu gebildeten Doppelbindung, den äußerst milden Reaktionsbedingungen und bei säureempfindlichen Verbindungen im schützenden alkalischen Milieu. Als Nachteil wird häufig die Bildung eines statistischen Gemisches der cis-trans-Isomeren des Reaktionsproduktes und die manchmal schwierige Abtrennung des Phosphinoxides vom Reaktionsprodukt betrachtet. Bei der meist als Eintopfverfahren durchgeführten Olefindarstellung kann man drei Reaktionsschritte unterscheiden :

1.) Aus quartären Phosphoniumhalogeniden wird mittels Basen Halogenwasserstoff abgespalten--Ylidbildung

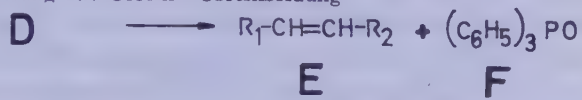


2.) Das gebildete Ylid reagiert mit der Carbonylverbindung --Betainbildung



B C D

3.) Aus dem Betain entsteht unter Triphenylphosphinoxid-abspaltung das Olefin--Olefinbildung



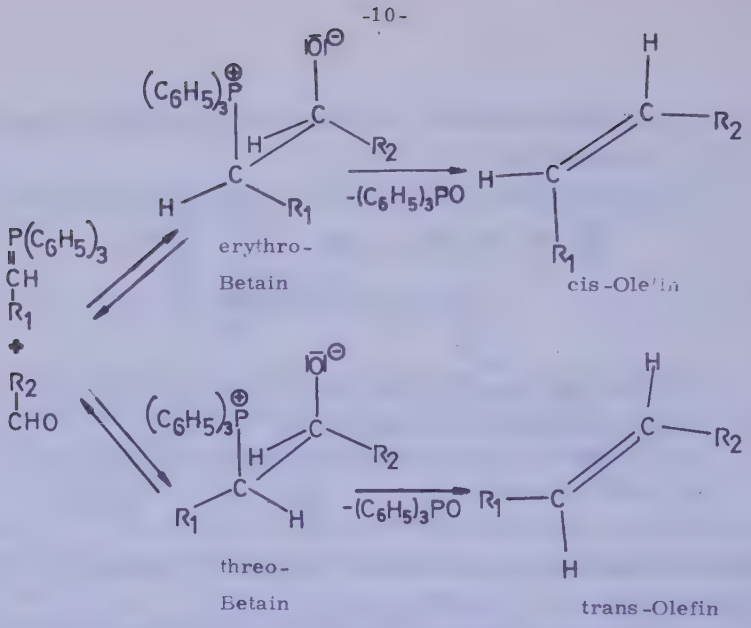
D E F

In allen in diesem Kapitel formulierten Teilreaktionen bedeuten R_1- und R_2- Aryl-, Heteroaryl- oder Alkylreste.

Als Basen können u.a. Alkali- und Erdalkalialkyle, -aryle, -amide, -alkoholate und -hydride dienen. Auch die Reihe der verwendbaren Lösungsmittel wie HMPT, DMF, Alkohole, Äther ..... ist recht umfangreich. Da die meisten Ylide sauerstoff- und feuchtigkeits-empfindlich sind, ist es empfehlenswert, unter Inertgas und Feuchtig-keitsausschluß zu arbeiten.

Die im ersten Reaktionsschritt gezeigte Ylid-Ylen-Mesomerie ist bewiesen[38]. Neue Veröffentlichungen[39] betonen den ausgeprägten Carbanioncharakter des Ylid-Kohlenstoffatoms.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der WITTIG-Reaktion ist meist die Olefinbildung. Das bedeutet, daß die Betainstruktur die Stereochemie des Reaktionsproduktes bestimmt. Das gefundene cis--trans -Verhältnis schwankt zwischen 2 und 0,5, liegt jedoch meist bei 1 .



Wesentliche Beiträge zur Stereochemie der WITTIG-Reaktion stammen u.a. von M. SCHLOSSER[40), 41)] und H. J. BESTMANN[42)]. Sie zeigen, daß der Reaktionsmechanismus im Detail recht kompliziert ist. In pluralistischer Vielfalt nehmen Basen, Lösungsmittel, Temperatur, Art der Carbonyl- und der WITTIG-Komponente Einfluß auf den Reaktionsablauf.

Die stereochemisch interessanten Schritte werden heute wie folgt interpretiert:

In einer Gleichgewichtsreaktion, für deren Vorliegen ein direkter Beweis nicht erbracht wurde, erfolgt die Betainbildung nach 2.). Unter kinetischer Kontrolle entsteht das erythro-Betain. Gelingt es, die Olefinbildung nach 3.) sehr schnell ablaufen zu lassen, so wird die Bildung des erythro-Betains praktisch irreversibel. Man erreicht einen cis-selektiven bzw. cis-begünstigten Ablauf der Reaktion durch das Einsetzen stark basischer salzfreier Ylide[41), 43)], beim Arbeiten mit dem aus HMPT und K erhaltenen Basengemisch[44)] und beim Einsatz eines aus einer polymeren WITTIG-

-Komponente[45), 46)] gewonnenen salzfreien polymeren Ylides[47), 48)]. Thermodynamisch stabiler sind die threo-Betaine. Wenn die Bildung des cis-Olefins langsamer verläuft als die Rückreaktion des erythro--Betains, so stellt sich das Gleichgewicht über die Ausgangsverbin - dungen zugunsten des threo-Betains ein , und es entsteht überwiegend das trans-Olefin. So kann durch Komplexbildung mit Li-Halogeniden[41)] das Gleichgewicht von der erythro-Form über das Ylid und die Carbonylverbindung zur threo-Form verschoben werden. Dies ermöglicht die Bildung reiner trans-Olefine. Die Rückreaktion wird auch durch eine geschwächte Basizität des Phosphinalkylens begünstigt. Das wurde z.B. für Triphenylphosphin-carbomethoxymethylene[49)] und in dieser Arbeit für (Formylmethylen) triphenylphosphoran[50), 51)] gezeigt. Auch bei der Verwendung von Tricyclohexylphosphinalkylenen[42)] erhält man reine trans-Produkte. Indem man zwischen dem Betain und dem Olefin ein Vierringsystem definiert und davon ausgeht, daß im Ylid die Tricyclohexylgruppe gegenüber dem Triphenylsubstituenten die Elektronendichte am Phosphor heraufsetzt und dadurch die Cyclisierung hindert, kann man die trans-Stereoselektivität erklären. Die Bildung von Oxaphosphetanen wurde in jüngerer Zeit bewiesen[52)].

L. D. BERGELSON[53)] interpretierte den stereochemischen Ablauf der WITTIG-Reaktion mit etwas erweiterten Vorstellungen. Neben dem elektrophilen Angriff des Carbonyl-C-Atoms auf das Ylid-C-Atom führt auch der alternative nucleophile Angriff des Carbonyl-O-Atoms auf das Ylid -P-Atom zum Betain bzw. Oxaphosphetan . Der nucleophile Mechanismus führt zum trans-Produkt, während bei einem elektrophilen Angriff das cis- und trans-Isomere entstehen kann. Mit dieser Theorie läßt sich die cis-selektive WITTIG-Reaktion in polaren Lösungs- mitteln in Gegenwart von Aminen oder Li-Halogeniden sinnvoll erklären[54)]. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die

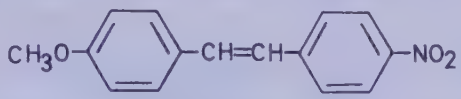
experimentellen stereochemischen Befunde des Arbeitskreises um M. SCHLOSSER [41), 43)], der die Synthese anderer Systeme als BERGELSON untersuchte, den Ergebnissen der russischen Autoren [53), 67)] diametral gegenüberstehen.

Neueste Vorstellungen[52)] vernachlässigen die Betainzwischenstufe und gehen von einer Cycloaddition direkt zum Oxaphosphetan aus. Das Vierringsystem mit dem fünfbindigen Phosphor erwies sich als stabiler als das entsprechende bisher nur als Hydrobromid nachgewiesene Betain[55)]. Die Oxaphosphetane konnten in Substanz isoliert werden.

In einer Versuchsreihe mit Glyoxal als Carbonylverbindung hatte ich gefunden, daß beim Einsatz des Dinatrium-1,2-dihydroxy-1,2-äthandisulfonates (Bis-hydrogensulfit-Addukt des Glyoxals) in die WITTIG-Reaktion bevorzugt, wenn nicht gar spezifisch, das trans-trans-Diolefin entsteht. Dieser Sachverhalt sollte nun systematisch untersucht werden. Dazu wurden zunächst aus Aldehyden die entsprechenden Na-α-Hydroxysulfonate hergestellt. Wasserlösliche Aldehyde werden direkt, wasserunlösliche in wenig Alkohol oder Dioxan gelöst, zu einer gesättigten wässrigen $NaHSO_3$-Lösung gegeben. Aus dieser Mischung fallen nach längerem Rühren meist die Na-α-Hydroxysulfonate in kristalliner Form an. Diese konventionelle Darstellungsmethode[56)] führt jedoch nicht immer zur gewünschten Abscheidung des Reaktionsproduktes. So erweisen sich die Na-α-Hydroxysulfonate aus dem Mucondialdehyd, aus dem 2,5-Thiophendicarbaldehyd und aus dem Methylglyoxal so gut im entstehenden Reaktionsgemisch löslich, daß die Darstellung über die Einwaage äquivalenter Mengen des Aldehydes und $Na_2S_2O_5$ mit anschließender Gefriertrocknung der wäßrig-alkoholischen Lösung vorgenommen wurde.

3.1.2. Untersuchungen zur Darstellung des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens

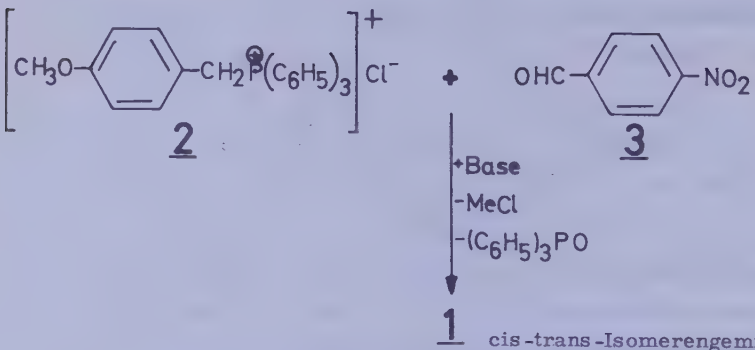
Um grundlegende Untersuchungen zur WITTIG-Reaktion durchzuführen, wählten wir das 4-Methoxy-4`-nitrostilben (1) :



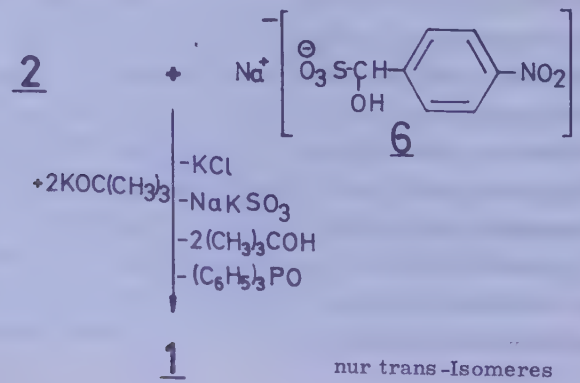
1

Bei dieser Verbindung zeigen das cis- und trans-Isomere Schmelzpunkte von 69-70°C und 131-133°C [57]. Die beiden Festkörper haben einen wünschenswert großen Schmelzpunktunterschied und lassen sich spektroskopisch und gaschromatographisch gut unterscheiden. Bei der klassischen WITTIG-Reaktion von p-Nitrobenzaldehyd (3) mit dem p-Methoxyphenylmethylen-triphenylphosphoran fällt nach KETCHAM[57] u.a. ein Isomerengemisch im Verhältnis 1 : 1 an, so daß Veränderungen des Verhältnisses leicht wahrgenommen werden können.
Das für die Reaktion benötigte p-Methoxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid (2) wurde aus p-Methoxybenzylchlorid (4) (aus p-Methoxybenzylalkohol und $SOCl_2$) und Triphenylphosphin (5) dargestellt. Das Na-α-Hydroxysulfonat 6 aus dem p-Nitrobenzaldehyd wurde auf konventionelle Weise wie auch durch Gefriertrocknung einer Lösung äquivalenter Mengen des Aldehydes 3 und $Na_2S_2O_5$ in Wasser/Alkohol hergestellt. Die Chemie der Na-α-Hydroxysulfonate (Hydrogensulfit-Addukte) ist noch wenig untersucht. Sicher ist jedoch das Vorliegen der Na-Salze von Sulfonsäuren. Die als Basen verwendeten verschiedenen Metallalkoholate wurden durch Reaktion der Alkohole mit den elementaren Metallen unter H_2-Entwicklung dargestellt. Metallisches Cs wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einer ätherischen Lösung von tert.-Butanol umgesetzt. Dagegen reagiert Ca selbst unter verschärften Bedingungen weder als Metall noch als CaH_2 mit tert.-Butanol.

Zunächst wurde das 4-Methoxy-4`-nitrostilben (1) nach der herkömmlichen Methode :



dann unter diversen Variationen der Reaktionsbedingungen (Tab.1) hergestellt. Dabei erwies sich unter Berücksichtigung der Zielsetzung, das trans-Produkt in möglichst hoher Ausbeute zu erhalten, die Darstellung aus p-Methoxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid (2)[57] und Na-α-Hydroxy-p-nitro-α-toluolsulfonat (6) in abs. DMF mit einem Überschuß K-tert.-Butanolat als Base allen anderen Reaktionen als überlegen[58]. Das 4-Methoxy-4`-nitrostilben (1) konnte hierbei mit 96%iger Ausbeute in der reinen trans-Form isoliert werden.



Tab.1: Die Darstellung des 4-Methoxy-4'-nitrostilbens unter Variation der Reaktionsbedingungen aus dem p-Methoxybenzyl-triphenylphosphoniumchlorid (2) und dem p-Nitrobenzaldehyd (3) bzw. dem Na-α-Hydroxy-p-nitrotoluolsulfonat (6) ---bezogen auf einen Umsatz von 5 mmol.

Reaktionsbedingungen	eingesetzte Base/ Lösungsmittel	Ausbeute [%d. Th.]	Schmelzpunkt [°C]
aus 2 und 3 [57]	6,25 mmol Butyl--Li/ 6h in Benzol	89(cis:trans =48:52	
aus 2 und 3	8,9 mmol K-tert.-Butanolat/ techn. DMF	93(cis:trans =40:60	89-120
aus 2 und 3	5,8 mmol K-tert.-Butanolat/techn. DMF	38	105-125
aus 2 und 3	12 mmol K-tert.-Butanolat/3h in abs. Äthanol	52	112-130
aus 2 und 3	Festbase AC 50 Bayer Lewasorb/ 6h abs. DMF	32 +54	125-129 ölig
aus 2 und 3 unter Zugabe von $NaHSO_3$	16 mmol K-tert.-Butanolat/abs. DMF	85	132-134
aus 2 und 3 unter Zugabe von $Na_2S_2O_5$	16 mmol K-tert.-Butanolat/techn. DMF	75 (trans)	131-132
aus 2 und 6	14,5 mmol K--tert.-Butanolat / 2h abs.DMF	96 (trans)	127-130

Die Konfiguration des Reaktionsproduktes wurde durch den Schmelzpunkt, durch IR- und NMR-Spektren belegt. Die derzeitig empfindlichste analytische Methode, die gaschromatographische Untersuchung, zeigte im Bereich der cis-Verbindung einen äußerst schwach angedeuteten Peak, während die trans-Verbindung mit maximaler Intensität detektiert wurde.

Die Metallalkoholate wurden jeweils in fester Form portionsweise in die Reaktionsmischung eingetragen. Eine Schutzgasatmosphäre (N_2) wurde für alle WITTIG-Reaktionen aufrechterhalten. Außerdem wurde eine normierte Aufarbeitungsweise, bei der das Reaktionsgemisch 1 : 1 mit Wasser versetzt und der entstehende Niederschlag dann abfiltriert wird, gewählt. Die Ergebnisse lassen sich so untereinander besser vergleichen. In den Fällen wo zwei Fraktionen aufgeführt sind, wurde die zweite durch Ausschütteln der wässrigen DMF-Lösung mit Benzol gewonnen. Sie enthielt stets cis-konfigurierte Anteile der Verbindung 1 .

Interessant erscheint, daß offenbar auch der Zusatz von $NaHSO_3$ zum Reaktionsgemisch eine Erhöhung der Ausbeute und eine bevorzugte Bildung des trans-Produktes bewirkt. Neu ist auch die Verwendung kommerzieller Festbasen zur Ylidbildung. Leider führt diese, wegen der problemlosen Abtrennung von Base und Salz so willkommene Variante der WITTIG-Reaktion, stereochemisch nicht in die gewünschte Richtung. Die relativ hohe Ausbeute auch bei der Verwendung von technischem DMF läßt auf eine geringe Wasserempfindlichkeit des systems schließen.

Um die Untersuchungen systematisch zu gestalten und die optimalen Bedingungen einzugrenzen, wurde zunächst das als Base geeignet erscheinende K-tert.-Butanolat unverändert gelassen und das Lösungsmittel variiert (Tab. 2). Später wurden dann bei einheitlichem Lösungsmittel die Basen abgewandelt (Tab. 3). Außerdem wurden einige Kreuzversuche sowie die Beobachtung eines Standartversuches bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Tab. 2 : Die Darstellung des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) unter Verwendung des Na-α-Hydroxy-p-nitrotoluolsulfonats (6) bei Variation der Lösungsmittel, der Reaktionsdauer und der Basenmenge (5-mmol-Ansatz)

Reaktionsbedingungen	Lösungsmittel	Ausbeute [%d. Th.]	Schmelzpunkt [°C]
a)	abs. DMF	72	122-127
b)	abs. DMF	96	127-130
wie b) aber 7,7 mmol Base	abs. DMF	36	85-100
wie b) aber 1h bei 60°	abs. DMF	82	128-130
b)	abs. THF	32	80-135
a)	abs. DMSO	62	88-134
b)	abs. DMSO	83	80-124
a)	abs. HMPT	teerig	68-100
b)	abs. Benzol	75	98-123
b)	abs. Äthanol	33 +63	126-130 ölig
20 mmol K--tert.-Butanolat, 18h am Rückfluß	abs. Testbenzin	32	131-136

a) : 3h bei 85°C, dann 12h bei Zimmertemperatur, 20 mmol K-tert.-Butanolat

b) : 0,5 h bei Zimmertemperatur, dann 2,5 h bei 75°C, 14,5 mmol K-tert.-Butanolat

Ein Zusammenhang zwischen der Polarität des Lösungsmittels und der Menge und Konfiguration des Reaktionsproduktes ist nicht ersichtlich. Gemessen an der Zielsetzung erweist sich DMF als günstigstes Lösungsmittel für die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variation" der WITTIG-Reaktion. Ein Basenunterschuß führt zu einer drastischen Senkung der Ausbeute und zu einem Gemisch der Stereoisomeren. Auch eine Temperatur unter 60°C vermindert die Ausbeute des gewünschten Reaktionsproduktes. Als günstigste Reaktionsbedingungen erwiesen sich :

Lösungsmittel - - DMF

Reaktionsablauf - - 30 Minuten bei Zimmertemperatur, dann 2,5 h bei 75-80°C, 14,5 mmol K-tert.-Butanolat bei einem 5-mmol-Ansatz

Die Tabelle 3 zeigt, daß der Verlauf der modifizierten WITTIG--Reaktion vom Kation wie vom Anion des verwendeten Alkoholates beeinflußt wird. K-tert.-Butanolat liefert bei dieser Reaktion unter den geschilderten günstigsten Bedingungen die höchste Ausbeute des trans-Produktes von 1 . Mit Hilfe der herkömmlichen spektroskopischen Methoden (siehe auch dort) ließen sich keine cis-Anteile nachweisen. Daneben wurde die Gaschromatographie zur Bestimmung des cis-trans-Verhältnisses herangezogen. Die verwendete Säule "Poly MPE 15" trennt die Substanzen in der Reihe steigender Polarität. Neben dem Peak für das Triphenylphosphinoxid und dem Lösungsmittel fand sich kein Signal für Verunreinigungen. Die Gaschromatographie als eine der empfindlichsten analytischen Methoden erbrachte allerdings im Bereich der cis-Verbindung ein sehr schwach angedeutetes Signal gegenüber dem mit höchster Intensität vertretenen Peak des trans-4-Methoxy-4´-nitrostilbens. Wir können jedoch unter den genannten Bedingungen für diese Verbindung von einem trans-spezifischen Ablauf der Reaktion sprechen.

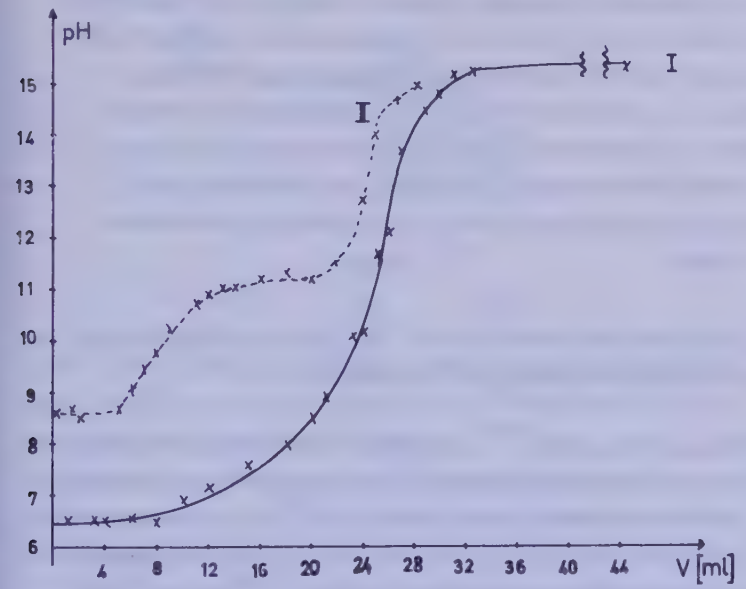
Tab. 3 : Die Darstellung des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) in DMF unter Variation der verwendeten Base bei Einsatz des Na-α-Hydroxy--p-nitrotoluolsulfonats (6) ; a) und b) Bedeutung wie in Tab. 2

Reaktionsbedingungen	eingesetzte feste Base	Ausbeute [%d. Th.]	Schmelzpunkt [°C]
b)	$LiOCH_3$	80	120-125
a)	$NaOCH_3$	16	95-127
b)	$NaOCH_3$	42	100-130
a)	$KOCH_3$ gelöst in CH_3OH	48	100-122
b)	$KOCH_3$	65	126-130
a)	$LiOC(CH_3)_3$	51	100-123
b)	$LiOC(CH_3)_3$	20 +64	127-130 ölig
a)	$NaOC(CH_3)_3$	47	112-128
b)	$NaOC(CH_3)_3$	58	127-130
a)	$KOC(CH_3)_3$	72	122-127
b)	$KOC(CH_3)_3$	96	127-130
a)	$CsOC(CH_3)_3$	39	126-128
b)	$CsOC(CH_3)_3$	75	123-129
a)	Ba-tert.-Butanolat	47	92-124
b)	Ba-tert.-Butanolat	42	88-127

Gemäß der Aufgabenstellung wurde nur in einigen Fällen das cis--trans-Verhältnis des isolierten Reaktionsproduktes untersucht.

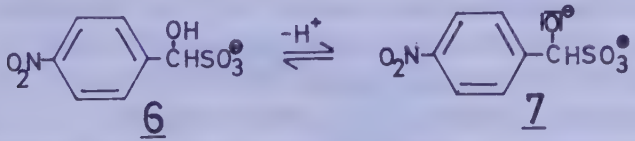
Wird zunächst das salzfreie Ylid hergestellt und dieses dann in DMF mit dem Na-α-Hydroxysulfonat umgesetzt, so wird- wie im Falle der Reaktion mit dem freien Aldehyd[43] - ebenfalls das Stilbenderivat gebildet. In beiden Fällen wird ein cis-reiches 4-Methoxy-4`-nitrostilben erhalten. Bei dieser Reaktion blieb jedoch unklar, ob das Na-α-Hydroxysulfonat zunächst durch das Ylid, das als Base fungieren könnte gespalten wird, oder ob das Na-α-Hydroxysulfonat als solches reagiert.
Auch bei der additiven Zugabe von $NaHSO_3$, das aus handelsüblichem $Na_2S_2O_5$ und Wasser durch Einengen zu einem Kristallbrei erhalten wurde, bleibt die Frage offen, ob sich zunächst das Na-α-Hydroxysulfonat bildet und dieses reagiert, oder ob der Aldehyd als solcher in die Reaktion eingeht. Im letztgenannten Fall könnte das Hydrogensulfit- bzw. das Sulfitanion eine Rolle bei der Bildung des Betains (Begünstigung des threo-Betains) spielen.
Um Einblicke in den Reaktionsablauf zu erhalten, wurde die WITTIG--Reaktion nach der konventionellen und nach der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" unter pH-Kontrolle durchgeführt. Dazu wurden in der gleichen Versuchsanordnung wie bei den Optimierungsunter - suchungen ein 5-mMol-Ansatz der klassischen WITTIG-Reaktion(I) wie der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" (II) gefahren. Die Base wurde dabei in Äthanol/DMF gelöst(I :0,78 g K-tert.-Butanolat in 33, 5 ml ; II :1,57 g K-tert.-Butanolat in 38ml) und aus einer Bürette zur gerührten Reaktionslösung getropft. In einer Graphik (Abb. 1) wurde der pH-Wert über der zugegebenen Menge Base aufgetragen. Der pH-Wert wurde mit einer Einstabmesskette bestimmt. Deutlich erkennbar zeigt die Kurve für die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" zwei Wendepunkte, die wahrscheinlich den pK_a-Werten für das

Abb. 1 :Die bei der Darstellung des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens in Abhängigkeit der zugegebenen Menge Base gemessenen pH-Werte (in DMF)



—— konventionelle WITTIG-Reaktion I
---- "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" II

Na-α-Hydroxysulfonat* und für das WITTIG-Salz entsprechen. Zuerst entsteht offenbar das Ylid während erst dann das Na-α-Hydroxysulfonat 6 dissoziiert[58),69)].



6 7

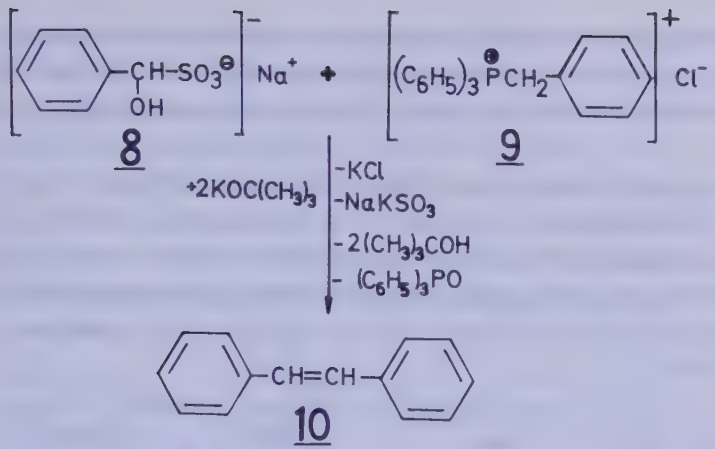
In wässrigen Lösungen entsteht oberhalb von pH=11 aus dem vergleichbaren Na-α-Hydroxytoluolsulfonat der freie Aldehyd. Ob im Falle

*C_6H_5-CH(OH)-$SO_3^{\ominus}$, $K_a = 6,95 \cdot 10^{-10}$ [58)]

der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" die Reaktion über den freien Aldehyd verläuft kann nicht eindeutig entschieden werden. Die qualitativ eindeutigen Messungen müssen in Bezug auf ihr quantitative Aussage vorsichtig interpretiert werden (organisches Lösungsmittelsystem, organische Zeitreaktionen, Gleichgewichtseinstellung an der Elektrode und im Reaktionsgemisch). Außerdem finden Nebenreaktionen z.B. der Base mit dem Lösungsmittel DMF statt. Wir können jedoch der Darstellung entnehmen, daß Ylidbildung und Zerfall des Na-α-Hydroxysulfonats nicht simultan sondern stufenweise erfolgen.

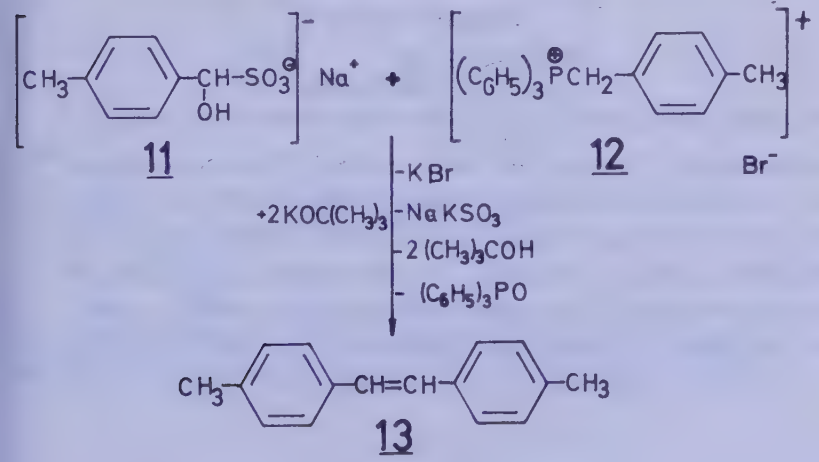
3.1.3. Die Darstellung einiger Diaryl- bzw. Diheteroarylalkapolyene nach einer stereobegünstigten WITTIG-Reaktion

G. WITTIG und Mitarbeiter[59] erhielten bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Triphenylbenzylphosphoniumchlorid (9) und Basen Stilben, das als cis-trans-Isomerengemisch (Ausb. 76% d.Th. ; cis:trans= 53:47) anfiel. Bei der Umsetzung von α-Hydroxytoluolsulfonsaurem Na (8) mit Triphenylbenzylphosphoniumchlorid (9) [60] bei 80°C ließ sich mit K-tert.-Butanolat als Base in DMF das Stilben (10) mit dem Schmelzpunkt der reinen trans-Form von 125-26°C in 70%iger Ausbeute isolieren. Die Konfiguration wurde durch UV-, IR- und NMR--spektroskopische Daten sowie durch gaschromatographische Analysen als trans-Form bestätigt.
Unter den gleichen Bedingungen ergab die Reaktion mit Benzaldehyd in 45%iger Ausbeute Stilben vom F. 122°C. Durch Ausäthern des Reaktionsgemisches konnte zusätzlich ein ölig-festes cis-trans--Isomerengemisch in 50%iger Ausbeute gewonnen werden.
Wurde die Reaktion mit nur 86% der benötigten Basenmenge unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, so wurde ein Isomeren-



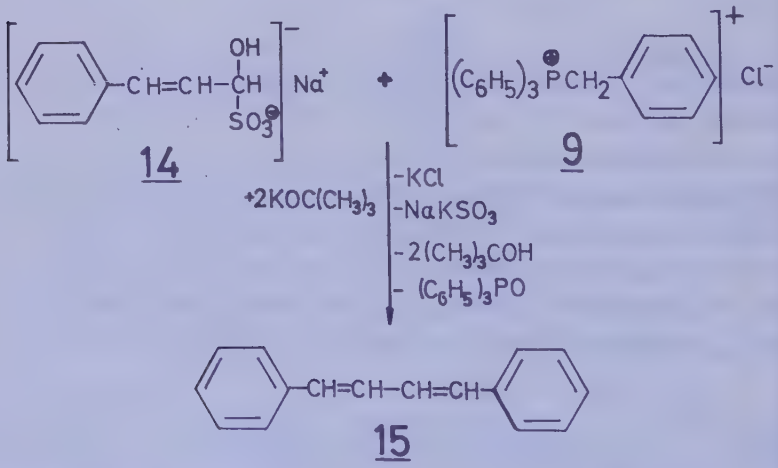
gemisch mit F. 94-127°C in 33%iger Ausbeute erhalten. Auch in diesem Fall scheint ein Basenüberschuß zur Stereobegünstigung und zu höheren Ausbeuten zu führen.

Während bei der Umsetzung von p-Tolylaldehyd mit Triphenyl-p-xylyl-phosphoniumbromid (12)[61] in DMF mit K-tert.-Butanolat in 79%iger Ausbeute ein cis-trans-Gemisch des 4,4`-Dimethylstilbens (13) mit F. 150-70°C entsteht, wird mit dem entsprechenden α-Hydroxysulfonat 11 in 89%iger Ausbeute unter den gleichen Reaktionsbedingungen



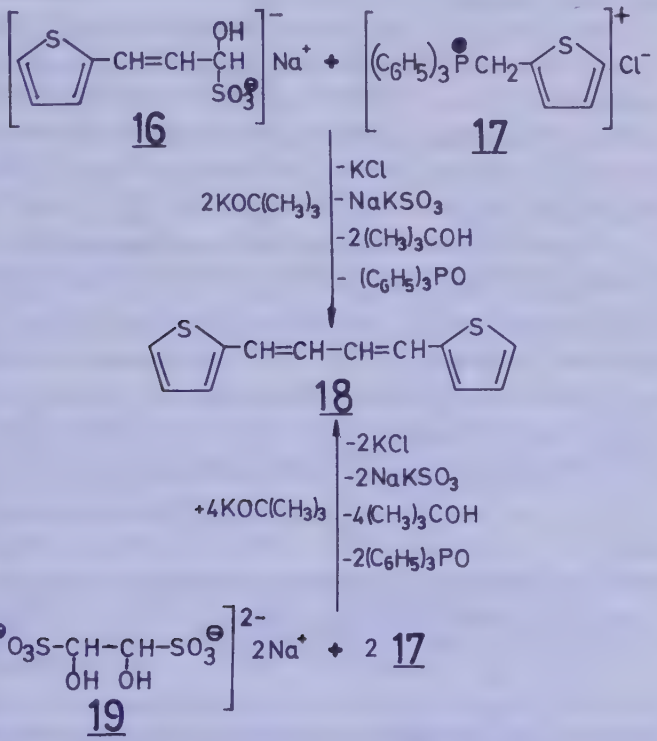
eine reine trans-Verbindung erhalten. Das aus der Reaktionslösung durch Verdünnen mit Wasser direkt anfallende Rohprodukt hat den Schmelzpunkt des reinen trans-4,4`-Dimethylstilbens von 180°C .

Ein weiteres Beispiel für die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion ist die Synthese des 1,4-Diphenyl-1,3-butadiens (15), das cis-reicher und in niedrigerer Ausbeute (53% d.Th. ; F. 145--146°C) aus Zimtaldehyd gegenüber der Umsetzung aus dem Na-1--Hydroxy-3-phenyl-2-propen-1-sulfonat (14) erhalten wird (60% Ausb. ; F. 148°C) :



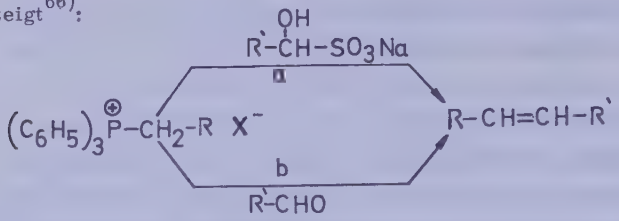
Besonders günstig verläuft die Synthese des 1,4-Di-2-thienyl-1,3--butadiens (18) . Während die Umsetzung des 2-Thienylpropenals (47)[25] mit 2-Thenyltriphenylphosphoniumchlorid (17)[62] in DMF mit K-tert.--Butanolat in 53%iger Ausbeute zwei Fraktionen liefert (1.Frk. F. 165-67°C ; 2.Frk. F. 85-110°C) , die nach mehrmaligem Umkristallisieren erst die reine trans-trans-Verbindung 18 ergaben[25], wird bei der Reaktion des Na-α-Hydroxysulfonats 16 mit dem WITTIG-Salz

17 unter den gleichen Bedingungen in 81%iger Ausbeute erhalten. Das Butadien 18 fällt sofort beim Verdünnen des Reaktionsansatzes mit dem gleichen Volumen Wasser in der trans-Form (F. 173-74° C) an. Noch etwas höher ist die Ausbeute , wenn das Dinatrium-1,2-dihydroxy-1,2-äthandisulfonat (19) mit dem genannten WITTIG-Salz 17 umgesetzt wird. Auch hier wird das Butadien 18 mit dem Schmelzpunkt der reinen trans-trans-Form unmittelbar beim Versetzen der Reaktionslösung mit dem gleichen Volumen Wasser in 85%iger Ausbeute erhalten.



Die Leistungsfähigkeit dieser Variante der WITTIG-Reaktion sei durch tabellarische Gegenüberstellung der Ergebnisse nach der klassischen

Methode und nach der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" noch einmal aufgezeigt[66]:



Tab. 4: Umsetzung von Triphenylalkylenphosphoranen a) mit Na-α--Hydroxysulfonaten und b) mit Aldehyden. Bedingungen : 1- bis 2--stündige Reaktion bei≈70°C in DMF unter N_2

R	X	R`	Weg	Rohausb. [%]	Schmelzpunkt Gef. [°C]	trans Form [°C]
C_6H_5	Cl^-	C_6H_5	a)	70	125	124-25
C_6H_5	Cl^-	C_6H_5	b)	45 +50	122 ölig-fest	124-125
$H_3C-C_6H_4$	Br^-	$H_3C-C_6H_4$	a)	89	180	177-78[63]
$H_3C-C_6H_4$	Br^-	$H_3C-C_6H_4$	b)	79	150-70	177-78[63]
$H_3CO-C_6H_4$	Cl^-	$O_2N-C_6H_4$	a)	96	128-30	129-30[57]
$H_3CO-C_6H_4$	Cl^-	$O_2N-C_6H_4$	b)	38	105-25	129-30[57]
$H_3CO-C_6H_4$	Cl^-	$O_2N-C_6H_4$	b)*	85	132-34	129-30[57]
C_6H_5	Cl^-	C_6H_5-CH=CH	a)	60	148	152-53[64]
C_6H_5	Cl^-	C_6H_5-CH=CH	b)	53	145-46	152-53[64]
	Cl^-	CH=CH	a)	81	173-74	170-71[65]
	Cl^-	CH=CH	b)	53[25]	165-67 85-110	170-71[65]

* Unter Zusatz von 1 Äqu. $NaHSO_3$

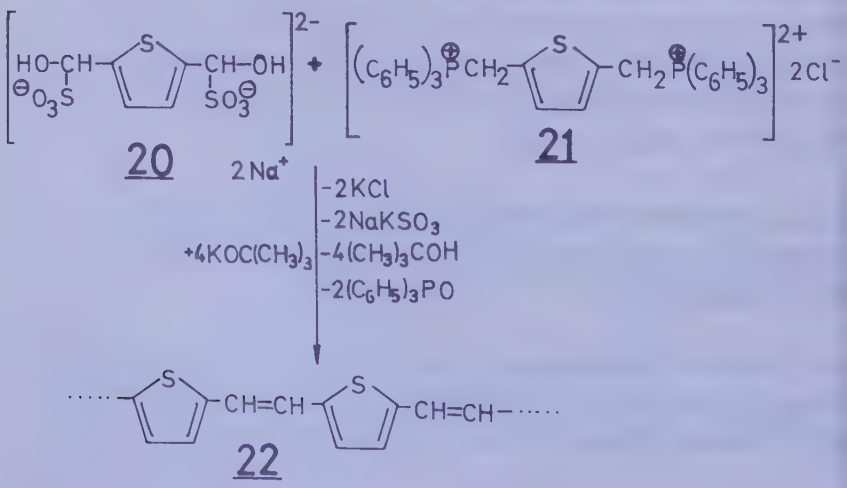
Die Gaschromatographie als eines der empfindlichsten analytischen Nachweisverfahren wurde in einigen prägnanten Einzelfällen zur Ermittlung des cis-trans-Verhältnisses der Reaktionsisomeren angewendet. Gegenüber den spektroskopischen Methoden, die meist erst etwa 5% eines Nebenproduktes deutlich anzeigen, weist die Gaschromatographie mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm$ 0,5 % eine extrem hohe Genauigkeit auf. Sie übertrifft dabei die recht empfindliche Schmelzpunktdepression, die als ein einfaches aber recht gutes Reinheitskriterium betrachtet werden kann.
Die Isomerengemische wurden in Mengen von etwa 0,1 μl als benzolische Lösung in den Heizblock des Gaschromatographen injiziert. Das inerte Trägergas (He oder N_2) trägt das verdampfte Substanzgemisch durch die mit einer stationären Phase versehene Säule. Die einzelnen Komponenten werden nun in Abhängigkeit von ihrer Struktur und vom Material der stationären Phase auf Grund von Adsorptions - und Lösungsgleichgewichten unterschiedlich verzögert. Nach den individuellen Retentionszeiten treten die Substanzen aus der Säule aus und werden von Detektoren registriert. Ein mit einem Integrator gekoppelter Kompensationsschreiber gibt uns schließlich die Retentionszeit und Intensität der einzelnen GC-Peaks an. Für das 4-Methoxy-4`--nitrostilben wurde die Säule Poly MPE 15 ausgewählt, während sich für das Stilbenisomerengemisch die Säule "Silicongummi OV 17" [72] als besonders geeignet erwies.

3.1.4. Die Synthese des Poly(2,5-thienylenvinylens) und des Poly(2,5--thienylen-1,3-butadien-1,4-ylens) nach einer stereobegünstigten WITTIG-Reaktion

Für uns ist die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion besonders interessant für die Synthese des Poly(2,5-thienylenvinylens) (22) [62], das ein typischer polymerer organischer Halbleiter ist. Dieses

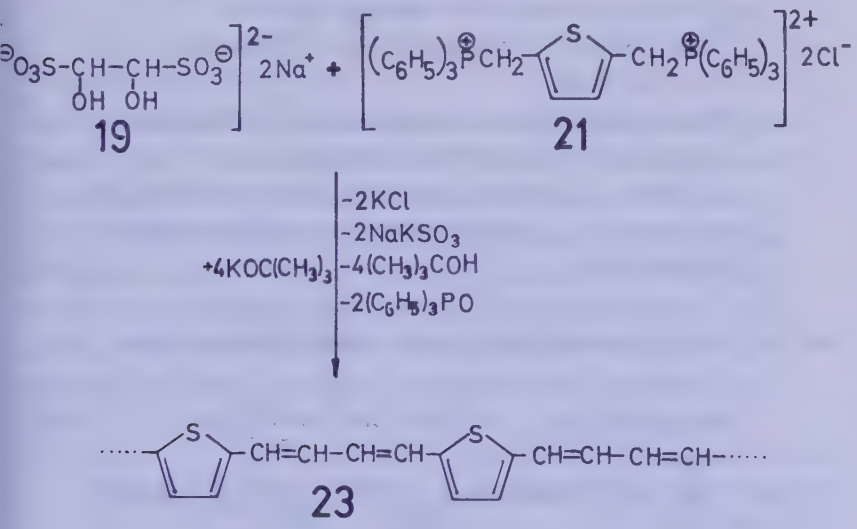
Polymere entsteht bei der Reaktion des 2,5-Thiophendicarbaldehyds mit 2,5-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-thiophendichlorid (21)[62] in DMF mit K-tert.-Butanolat als Base in 76%iger Ausbeute. Das Polymere besitzt Vinyleneinheiten, die cis- und trans-konfiguriert sind. Der an einem KBr-Preßling ermittelte λ_{max}-Wert für dieses Polymere ergab sich zu 520 nm. Beim Kochen des unlöslichen Polymeren in abs. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod gelang es, cis-Vinyleneinheiten in trans-Vinyleneinheiten umzulagern. Für das dann erhaltene Polymere wurde ein λ_{max}^{KBr}-Wert von 550 nm gefunden. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit hängt bei dieser Verbindung besonders empfindlich von der Konfiguration des Polymeren- und damit zusammenhängend von der Festkörperordnung- ab. Während das bei der Reaktion erhaltene cis-und trans-Vinyleneinheiten enthaltende Polymere eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\approx 10^{-16}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei einer thermischen Aktivierungsenergie von 0,91 eV besitzt, weist das mit Jod behandelte Produkt eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $10^{-8}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei E=0,53 eV auf[62].

Das Polymere gleicher chemischer Zusammensetzung (Elementaranalyse, IR-Spektrum, Elektronenspektrum), das bei der Umsetzung des



Dinatrium-α,α'-dihydroxy-2,5-dimethylthiophen-α,α'-disulfonats (20) und dem Bis-WITTIG-Salz 21 erhalten wurde, besitzt auf Grund seiner trans-Vinyleneinheiten etwa die gleichen Eigenschaften, wie das auf dem anderen Wege erhaltene und mit Jod umgelagerte Polymere. Der λ_{max}^{KBr}-Wert beträgt 550 nm und die spezifische elektrische Leitfähigkeit $\sigma = 7 \cdot 10^{-9}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ und E = 0,36 eV.

Auch das Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen (23) wurde nach der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variation" der WITTIG-Reaktion aus dem Bis(Na-α-hydroxysulfonat) 19 und dem Bis-WITTIG-Salz 21 in DMF mit K-tert.-Butanolat (im Molverhältnis 1:1:4,4) quantitativ dargestellt. Im IR-Spektrum findet sich kein Hinweis auf cis-trans-Butadienylen--Einheiten. Das Absorptionsmaximum und die elektrischen Kenndaten stimmen mit denen der durch WITTIG-Reaktion erhaltenen und anschließend umgelagerten Probe gut überein.

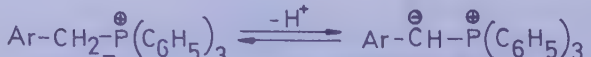


3.1.5. Vorschlag eines Reaktionsmechanismus für die stereobegünstigte bzw. stereospezifische "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion

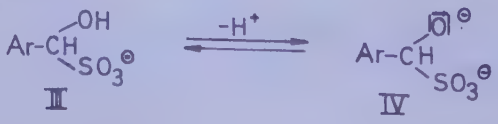
Für die in 3.1.2. , 3.1.3. und 3.1.4. beschriebene Darstellung von Olefinen nach einer stereobegünstigten modifizierten WITTIG-Reaktion unter Verwendung von Na-α-Hydroxysulfonaten und WITTIG-Salzen, von uns "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" genannt, soll der Vorschlag einer mechanistischen Deutung gemacht werden. Der hier unterbreitete Vorschlag eines Mechanismus für diese Variante der WITTIG-Reaktion geht von folgenden physikalisch und chemisch sinnvoll erscheinenden Voraussetzungen aus :

1) im ersten Reaktionschritt erfolgt die Ylidbildung
2) bei vermehrter Basenzugabe bildet sich im zweiten Schritt das Dianion der α-Hydroxysulfonsäure
3) das Dianion tritt mit dem Ylid in elektrostatische Wechselwirkung
4) bei weiterer Basenzugabe erfolgt SO_3^{2-}-Abspaltung aus dem Dianion und Bildung des Betains
5) Zerfall des gebildeten Betains möglicherweise über ein intermediäres Oxaphosphetan zu Triphenylphosphinoxid und dem Olefin

zu1) Die Ylidbildung erfolgt wie allgemein üblich formuliert nach :

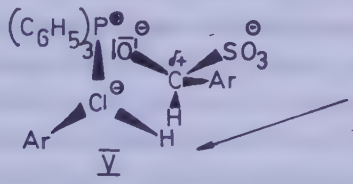


zu2) Das in wässrigen Lösungen beobachtete und quantitativ erfaßte Gleichgewicht[58]:



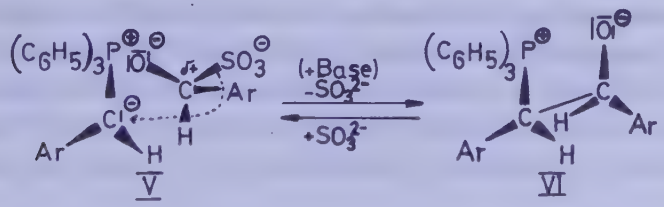
könnte sich auch in organischen polaren Lösungsmitteln bei der Basenzugabe einstellen. Die aufgenommene Titrationskurve für die Darstellung des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens läßt diese Schlußfolgerung ebenfalls zu.

zu3) Das Dianion der α-Hydroxysulfonsäure IV tritt mit dem Ylid II bevorzugt dergestalt in Wechselwirkung, daß sich die entgegengesetzten Ladungen unter Energiegewinn möglichst nahe kommen und sich die sterisch sperrigen Substituenten weitestgehend ausweichen. Dabei trägt nur die folgende Anordnung V den postulierten Bedingungen voll Rechnung. Die gezeichnete Annäherung führt zu einer gestaffelten Anordnung der Moleküle.



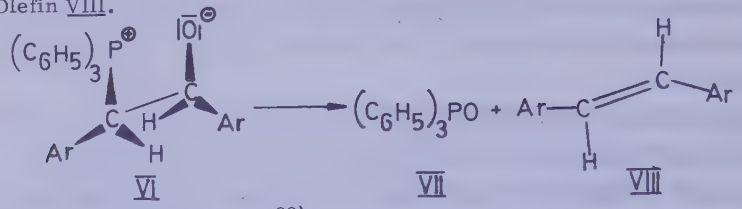
V

zu4) Bei weiterer Basenzugabe könnte eine SO_3^{2-}-Abspaltung aus dem Dianion IV der α-Hydroxysulfonsäure stattfinden. Die frei werdende Bindung des sp^3-hybridisierten C-Atoms kann nun in einer Gleichgewichtsreaktion zum Ylid-Carbanion geschlagen werden. Wenn dabei die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Ylid II und dem α-Hydroxysulfonsäurefragment nicht überwunden werden soll, muß sich das threo-Betain VI bilden. Die im Betain VI vorliegende verdeckte Konfiguration ist durch die intramolekulare Ionenbeziehung fixiert.



V VI

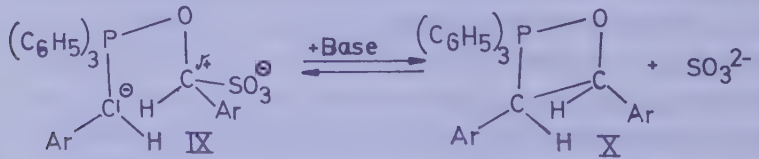
zu5) Das threo-Betain VI zerfällt dann in Triphenylphosphinoxid VII und das Olefin VIII.



VI VII VIII

Nach neueren Untersuchungen[68] entsteht aus dem Betain VI intermediär ein Oxaphosphetan X, daß vermutlich unter Spaltung der P-C-Bindung und folgender Trennung der C-O-Bindung das Triphenylphosphinoxid VII und das Olefin VIII bildet.

Legt man dem dritten Raektionsschritt die Vorstellungen BERGELSONs u.a.[53),54),67)] zugrunde, so wäre ein nucleophiler Angriff des Sulfonat--C-O-Sauerstoffs auf das Ylid-P-Atom möglich. Folgen wir diesem Modell, dann würde nach der P-O-Bindungsknüpfung die Einstellung der sterisch günstigsten Konformation in der Übergangsverbindung IX erfolgen. Unter SO_3^{2-}-Abspaltung wird bei weiterer Basenzugabe schließlich das Oxaphosphetan X gebildet. Die folgenden Reaktionsschritte sollten sich nicht von den oben formulierten unterscheiden.



IX X

Wobei Ar in allen formulierten Stufen Aryl- bzw. Heteroarylsystem bedeutet.

Um den vorgeschlagenen Mechanismus zu stützen, sollte der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt nach der hier entwickelten Hypothese im Gegensatz zur konventionellen WITTIG-Reaktion nicht in der Olefinbildung sondern in der Betainbildung unter SO_3^{2-}-Abspaltung liegen. In wässriger Lösung wurde die SO_3^{2-}-Abspaltung erst

nach der Einstellung des unter 2) genannten Gleichgewichtes bei weiterer Basenzugabe beobachtet. Der diskutierte Mechanismus erklärt den notwendigen Basenüberschuß. Nur so kann das Gleichgewicht unter 4) nach rechts verschoben werden. Ein Basenunterschuß führt zu geringeren Ausbeuten des Reaktionsproduktes und zu höheren cis-Anteilen der Verbindung (siehe auch Tab. 2). Mit dem vorgeschlagenen Mechanismus wird der festgestellte Einfluß des Lösungsmittels (Polarität, Solvatation), der verwendeten Base (K_b-Wert), des eingesetzten Na-α-Hydroxysulfonates (K_a-Wert, sterischer Aufbau) und des entstehenden Ylides (zwitterionischer Charakter, sterischer Bau) erklärlich. Der diskutierte Reaktionsweg steht im Einklang mit den beim pH-kontrollierten Ablauf der Reaktion gewonnenen Erkenntnissen, daß erst die Ylidbildung (K_a-Werte von WITTIG-Salzen [69), 70)]) und dann die α-Hydroxysulfonat-Spaltung (K_a-Werte von Na-α-Hydroxysulfonaten[58)]) erfolgt.

Das hier angegebene Modell eines Mechanismus kann nur als Arbeitshypothese gelten und läßt eine Vielzahl von Fragen offen. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet hätten jedoch den Rahmen und Umfang dieser Arbeit gesprengt.

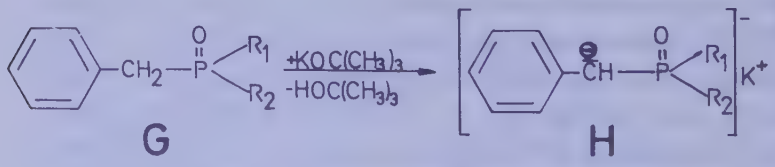
Nach den Ergebnissen kann man die von mir gefundene Variante der WITTIG-Reaktion als stereobegünstigt unter bestimmten Bedingungen sogar als stereospezifisch bezeichnen. Der stereochemische Verlauf ist um so erstaunlicher, da das als Lösungsmittel eingesetzte DMF bei Verwendung für die konventionelle WITTIG-Reaktion die Bildung von cis-Olefinen begünstigt[54)]. Diese Tatsache deutet auf unterschiedliche Mechanismen der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" und der klassischen WITTIG-Reaktion hin. Die Übereinstimmung der Stereobegünstigung durch Zusatz von Li-Halogeniden[41), 71)] und durch Zusatz von $NaHSO_3$ scheint nur formaler Natur zu sein.

In diesem Punkt wurden die Arbeiten an dem stereochemischen Problem

der WITTIG-Reaktion abgebrochen. Die hier begonnenen Untersuchungen wurden von Herrn I. SGUSTAV[72] im Rahmen seiner Diplomarbeit sowie von Herrn R. NUCK (laufende Untersuchungen zu seiner Diplomarbeit) in größerem Umfang mit detaillierten Problemstellungen fortgesetzt. Die gefundenen Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die hier beschriebenen Erkenntnisse.

3.1.6. Der Mechanismus der PO-aktivierten Olefinierung

Diese von HORNER et. al.[73] entdeckte Art der Olefinierung von Carbonylverbindungen basiert auf deren Reaktion mit tert. Phosphinoxiden bzw. Phosphinsäure- oder Phosphonsäureestern, die alle eine α-ständige CH-acide Gruppierung aufweisen müssen. Setzt man derartig aktive Verbindungen in Gegenwart von Basen, wie Alkali bzw. Erdalkali, -arylenen,-alkylenen,-amiden oder -alkoholaten, mit Carbonylverbindungen um, so entsteht das entsprechende Olefin. An einem gewählten Beispiel lassen sich folgende Reaktionsschritte unterscheiden : 1)



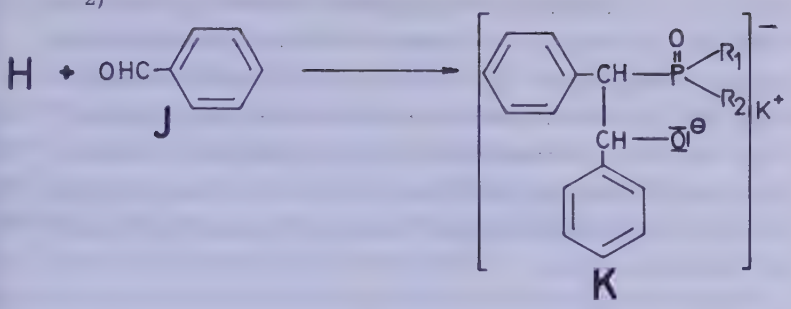
G H

R_1, R_2 : Alkyl- ; Aryl- (Phosphinoxid)

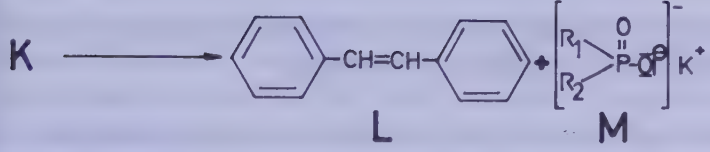
R_1 : Alkyl- ; Aryl-
R_2 : Alkoxyl- ; Aroxyl- } (Phosphinsäureester)

R_1, R_2 : Alkoxyl- ; Aroxyl- (Phosphonsäureester)

2)



3)



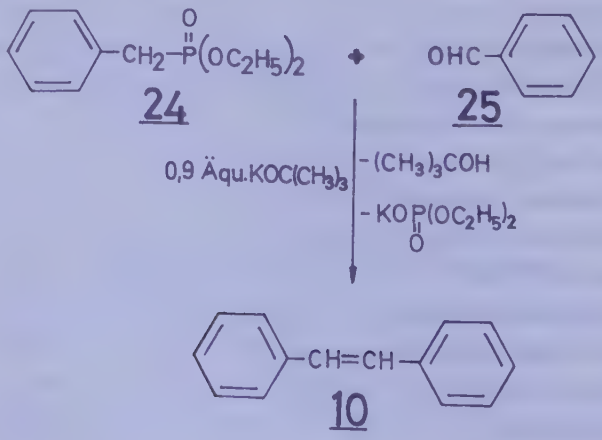
Dieser Mechanismus unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von dem für die WITTIG-Reaktion formulierten[74]. Die Bildung des metallierten Produktes H gilt hierbei im Gegensatz zur WITTIG-Reaktion als der langsamste und damit als der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Schritt[74]. Das metallierte Zwischenprodukt K läßt sich für die entsprechenden Li-Verbindungen präparativ fassen[73), 75)]. Die Disproportionierung von K führt zum Olefin L und dem Metallphosphinat, -phosphonat oder -phosphat M bei Einsatz eines Phosphinoxides, Phosphinsäureesters oder Phosphonsäureesters. Allgemein wird die PO-aktivierte Olefinierung (auch HORNER-Reaktion genannt) als trans-spezifische Reaktion bezeichnet[76-78].

Die stark exotherme Reaktion wird zweckmäßigerweise unter N_2-Schutzgasatmosphäre in DMF oder einem unpolaren Lösungsmittel (Benzol, Testbenzin usw.) durch Zugabe eines Überschusses an Base (z.B. Metallalkoholate) zur Lösung äquivalenter Mengen der PO- und CO-Komponenten durchgeführt. In DMF kann dabei schonend im Bereich der Zimmertemperatur oder unter gelindem Erwärmen gearbeitet werden,

während bei den unpolaren Lösungsmitteln mehrstündiges Kochen am Rückfluß erforderlich ist. Die Ausbeuten der PO-aktivierten Olefinierung sind im allgemeinen sehr gut und liegen im Bereich von 50 bis 95 % d.Th. . Im Anwendungsbereich metallischer Reaktionsgefäße erweist sich das Reaktionsgemisch bei dieser Olefinierung bedauerlicherweise als recht aggressiv. Das Verfahren ist jedoch im Gegensatz zur WITTIG-Reaktion weniger feuchtigkeitsempfindlich und verläuft sterisch eindeutig.

3.1.7. Untersuchungen zur Darstellung von Diaryl- bzw. Diheteroarylalkapolyenen durch PO-aktivierte Olefinierung

Unterzieht man die PO-aktivierte Olefinierung einer genaueren Untersuchung, so zeigen sich in der Literatur wenig bekannte Aspekte. Ich führte die folgende Reaktion mit einem Basenunterschuß (90 % der erforderlichen Menge) an K-tert.-Butanolat in abs. DMF durch. Dabei wird aus Benzylphosphonsäurediäthylester (24)[79] und Benzaldehyd (25) das Stilben (10) dargestellt.



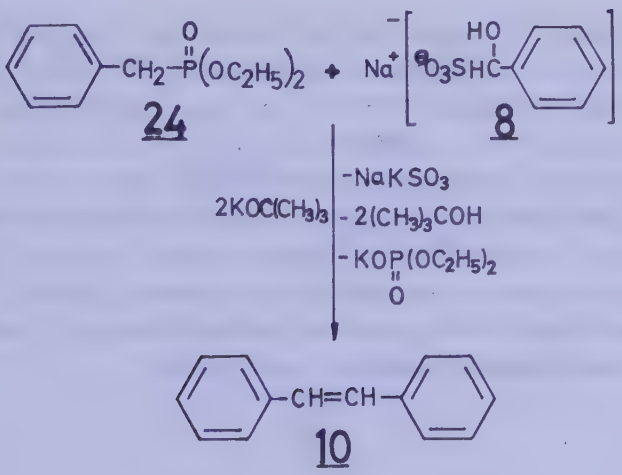
Es konnten zwei cis-haltige Fraktionen erhalten werden:

1.Frk. 55,5 % d.Th. F.114-122°C

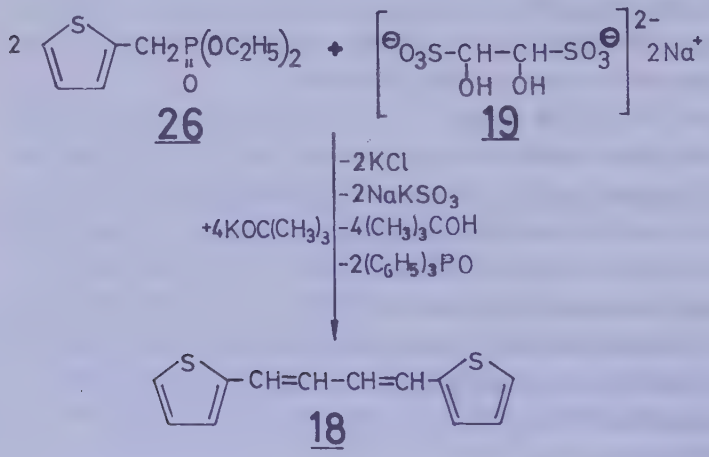
2.Frk. 16,5 % d.Th. ölig fest

Mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie konnten die cis-Anteile spektroskopisch bewiesen werden. Auch bei der gaschromatographischen Trennung wurde ein Gehalt an cis-Stilben belegt. Offenbar erweist sich die PO-aktivierte Olefinierung nur bei Verwendung eines hohen Basenüberschusses als stereospezifisch.

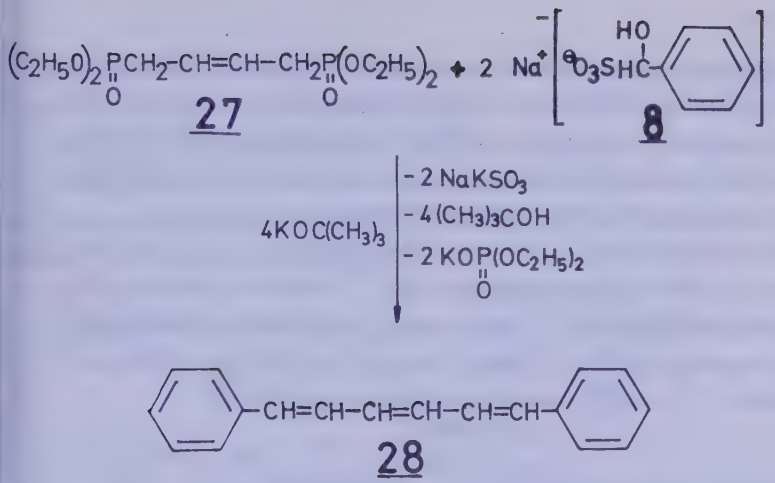
Ebenso wie die WITTIG-Reaktion kann diese Olefinierung durch Einsatz der Na-α-Hydroxysulfonate variiert werden. Die Möglichkeit empfindliche oder schwer einwägbare Aldehyde als stabile Na-α-Hydroxysulfonate in die Reaktion einzubringen stellt eine präparativ interessante Modifizierung des konventionellen Verfahrens dar. Am Beispiel der Stilbendarstellung zeigt sich, daß die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" in abs. DMF bei Zugabe von K-tert.-Butanolat in 200 %igem Überschuß zu einem Gemisch von Benzylphosphonsäurediäthylester (24) und Na--α-Hydroxytoluolsulfonat (8) in quantitativer Ausbeute zum trans--Stilben (10) führt.



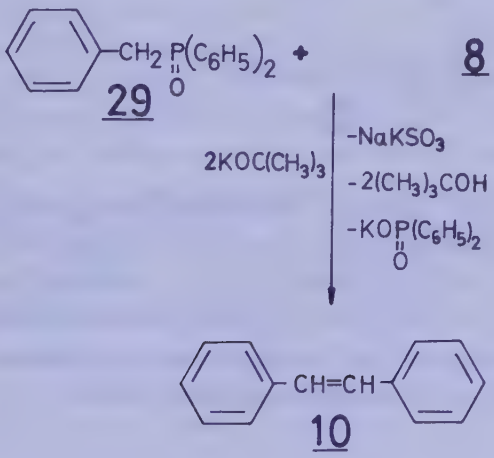
Das 1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18) wurde in DMF unter Einsatz des Bis(Na-α-hydroxysulfonates) 19 aus Glyoxal und 2-Thienylmethanphosphonsäurediäthylester (26)[80] mit einem 100%igem Überschuß an K-tert.-Butanolat dargestellt. Die Ausbeute liegt mit 4,6 % d. Th. unattraktiv niedrig.



Das 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (28) wurde auf zwei Wegen aus dem 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27)[81] und Benzaldehyd (25) bzw. dem Na-α-Hydroxysulfonat 8 bei Zugabe eines 200%igen Überschusses von K-tert.-Butanolat synthetisiert. Das Reaktionsprodukt 28 wird bei Anwendung der Na-α-Hydroxysulfonat-Variante in nur 21%iger Ausbeute erhalten. Die klassische PO-aktivierte Olefinierung führt unter sonst gleichen Bedingungen zu einer Ausbeute von 50 % d. Th. des all-trans-1,6 Diphenyl-1,3,5-hexatriens (28). Bei aliphatischen Phosphonaten verläuft die Reaktion mit den Na-α-Hydroxysulfonaten aus Aldehyden offenbar nur unvollständig.

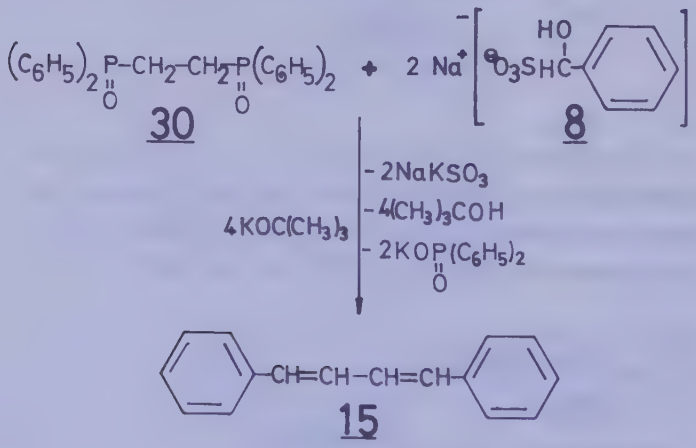


Auch für die PO-aktivierte Olefinierung mit Phosphinoxiden wurden die Na-α-Hydroxysulfonate aus den Aldehyden eingesetzt. Bei der Darstellung des Stilbens (10) aus dem Na-α-Hydroxytoluolsulfonat (8) und Benzyldiphenylphosphinoxid (29)[82] erweist sich DMF als Lösungs-



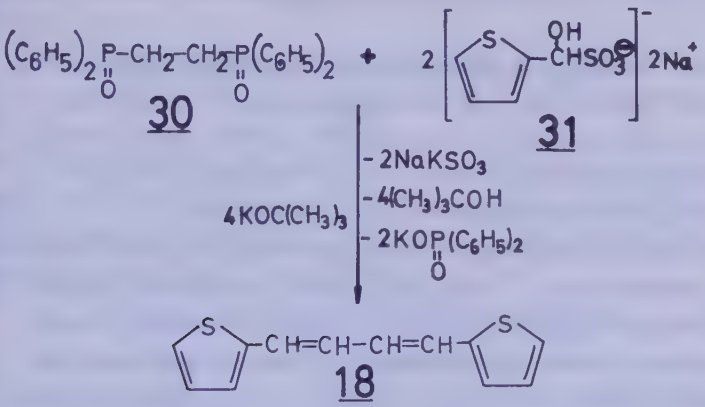
mittel (quantitative Ausbeute) dem unpolaren Testbenzin (Ausbeute 22 % d. Th.) als weit überlegen. Das Stilben (10) fällt bei dieser Reaktion in der reinen trans-Form an. An Hand des Schmelzpunktes, durch IR- - und NMR-Spektren sowie eine gaschromatographische Untersuchung konnte die reine trans-Konfiguration bewiesen werden.

Setzen wir dagegen ein aliphatisches Phosphinoxid z.B. in Form des Äthylen-bis(diphenylphosphinoxides) (30)[75] zur Reaktion mit dem Na- -Hydroxysulfonat 8 ein, so erhalten wir das all-trans-1,4-Diphenyl--1,3-butadien (15) in nur 54%iger Ausbeute gegenüber einer Ausbeute von 75% d. Th. bei Verwendung von Benzaldehyd (25)



Im Falle der Reaktion des aliphatischen Bisphosphinoxides 30 mit dem Na-α-Hydroxytoluolsulfonat (8) führt Testbenzin als Lösungsmittel zu einer höheren Ausbeute des Produktes 15 als die Verwendung von DMF als Reaktionsmedium. Analog wie bei den aliphatischen Phosphonaten hat die Verwendung der Na-α-Hydroxysulfonate aus Aldehyden statt der reinen Aldehyde ein Absinken der Ausbeute zur Folge.

Die Darstellung des 1.4-Di-2-thienyl-1.3-butadien (18) aus dem Na-α-Hydroxy-2-methylthiophensulfonat (31) und dem Bisphosphinoxid 30 ist möglich. Mit nur 9% Ausbeute bei einem 100%igem Überschuß an K-tert.-Butanolat als Base erweist sich dieser Reaktionsweg jedoch als sehr viel schlechter als der unter Verwendung des 2-Thiophencarbaldehydes mit einer Ausbeute von 73 % d.Th..



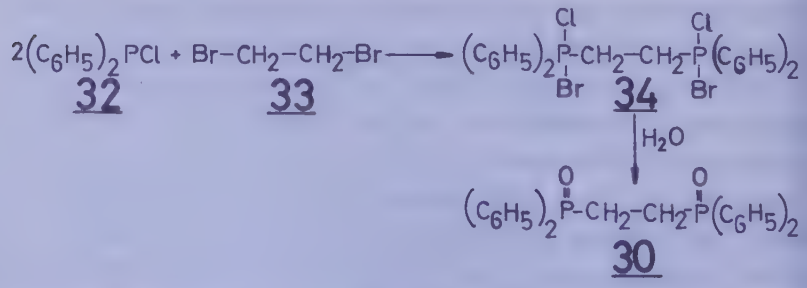
Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Verwendung der Na-α-Hydroxysulfonate statt der Aldehyde für die PO-aktivierte Olefinierung nur begrenzt z.B. bei sehr empfindlichen und schwer einwägbaren freien Aldehyden empfehlenswert ist. Die Ausbeuten sind bei der Reaktion aromatischer PO-Komponenten mit aromatischen Na-α-Hydroxysulfonaten sehr gut. Dabei erhält man die Olefine in der reinen trans-Form. Beim Einsatz von aliphatischen PO-Verbindungen oder von aliphatischen Na-α-Hydroxysulfonaten vermindern sich unter den hier gewählten Bedingungen die Ausbeuten bis auf etwa 5 % d. Th. .

3.2. Spezieller Teil -

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen für die geplanten Synthesen

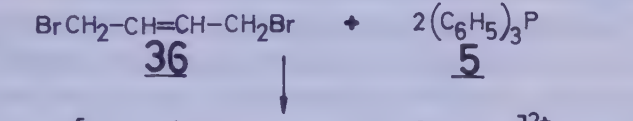
3.2.1. Die Darstellung der für die geplanten Synthesen erforderlichen WITTIG-Salze und PO-aktivierten Verbindungen

Einige der Verbindungen, deren Darstellung im Experimentellen Teil der Arbeit beschrieben wird, sind bereits bekannt. Sie wurden entweder auf eine andere als der hier angeführten Weise dargestellt oder ihre Synthese wurde in Patenten mit den im Patentwesen üblichen sehr weit gesteckten Reaktionsbedingungen beschrieben.
Das Äthylen-bis(diphenylphosphinoxid) (30) wurde analog der Vorschrift von L. HORNER et al.[75] dargestellt. Dabei muß man das aus Diphenylchlorphosphin (32) und Dibromäthan (33) erhaltene und in Alkohol aufgenommene Produkt 34 insgesamt 24 Stunden auf dem Wasserbad abdampfen, wobei der verflüchtigte Alkohol jeweils aufgefüllt werden muß. Nur so findet die Hydrolysereaktion in der gewünschten Form statt.

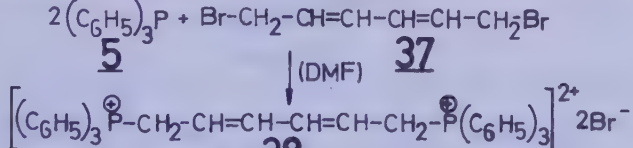


Als Baustein für die Darstellung von Systemen mit 1,6-Hexatrien- bzw. 1,12-Dodecahexaenketten zwischen aromatischen Kernen wurde das 2-Buten-1,4-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (35) verwendet. Durch Benutzung von DMF als Lösungsmittel konnte gegenüber dem

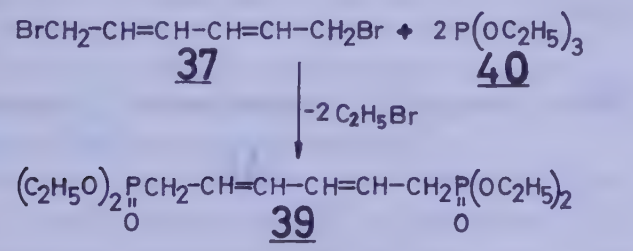
in der Literatur bekannten Schmelzverfahren[83] die Ausbeute von nur 40 auf 99, 5 % d.Th. gesteigert werden. Der Schmelzpunkt des in dieser Reinheit bisher nicht beschriebenen Produktes liegt bei 263-65°C (Lit.[83] F. 250-51°C).



Aus dem 1, 6-Dibrom-2, 4-hexadien (37)[84] und Triphenylphosphin (5) konnte in DMF das bereits beschriebene zum Zeitpunkt unserer Entwicklung jedoch noch unbekannte 2, 4-Hexadien-1, 6-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (38)[85] hergestellt werden.

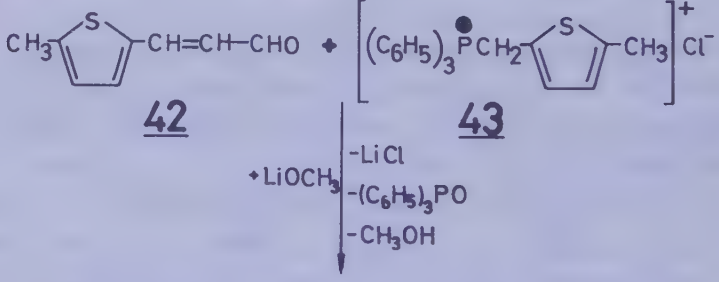


Die Synthese von 2, 4-Hexadien-1, 6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39)[85] gelang durch eine ARBUZOW-Reaktion aus Triäthylphosphit (40) und 1, 6-Dibrom-2, 4-hexadien (37) analog der Darstellung von 2-Buten-1, 4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27)[81].

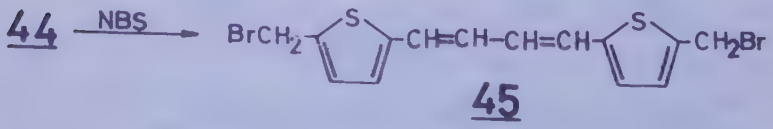


Das zur Synthese des 1,4-Bis 5-(4-thien-2-yl-1,3-butadienyl)-2-thienyl -1,3-butadien (40) erforderliche bisher nicht beschriebene WITTIG--Salz, 1,4-Bis(5-triphenylphosphoniomethyl-2-thienyl)-1,3-butadien--dibromid (41), wurde in einer Dreistufenreaktion hergestellt :

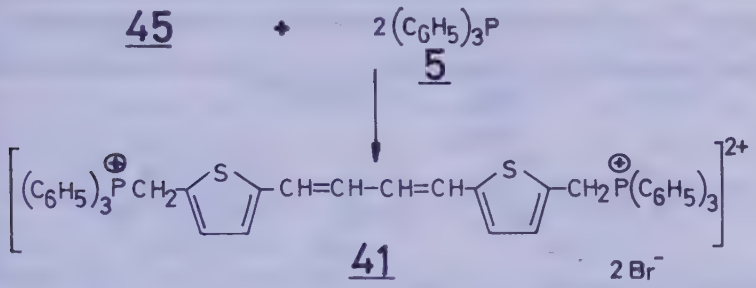
1) In einer WITTIG-Reaktion wurden 5-Methyl-2-thienylpropenal(42) und 5-Methyl-2-thenyl-triphenylphosphoniumbromid (43)[86] zum 1,4-Bis(5-methyl-2-thienyl)-1,3-butadien (44) umgesetzt. Bei dieser Reaktion erhöht sich bei der Verwendung von $LiOCH_3$ statt $KOCH_3$ als Base die Ausbeute von 53 % auf 74 % d.Th.



2) Aus der Verbindung 44 konnte durch eine NBS-Bromierung das Bis-brommethyl-Produkt 45 erhalten werden. Dieses wurde, ohne näher charakterisiert zu werden, bei dem folgenden Darstellungsschritt unter 3) eingesetzt.



3) Da für die Dibromverbindung 45 Instabilität befürchtet wurde, erfolgte unmittelbar nach der Darstellung mit Triphenylphosphin (5) in abs. Toluol die Herstellung des Bis-WITTIG-Salzes 41 . Das 1,4-Bis(5-triphenylphosphoniomethyl-2-thienyl)-1,3-butadien-dibromid (41) bildete sich in 59 %iger Ausbeute (bezogen auf die unter 2) eingesetzte Dimethylverbindung 44 .

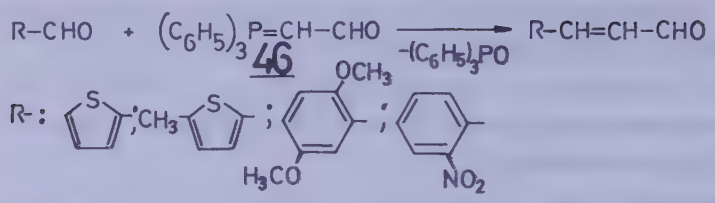


3.2.2. Die Darstellung der für die geplanten Synthesen notwendigen ungesättigten Aldehyde

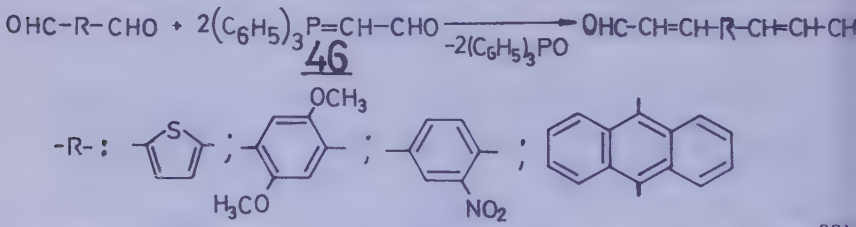
Das bisher am häufigsten angewandte Verfahren zur Herstellung von Arylpropenalen bzw. γ-Arylacroleinen ist die Aldoladdition von Acetaldehyd an Arylcarboxaldehyde mit nachfolgender Wasserabspaltung[87]. Der Abbruch dieser unspezifischen Reaktion auf der Stufe der Arylpropenale tritt zumeist wegen der Abscheidung des schwerlöslichen Reaktionsproduktes ein. Daher findet man als Nebenprodukt mehr oder minder große Mengen längerkettiger ungesättigter Aldehyde (z.B. Arylpentadienale). Mitunter bereitet die Reinigung der auf diesem Wege hergestellten Arylpropenale Schwierigkeiten.

Durch eine Einstufenreaktion der Arylcarboxaldehyde mit (Formylmethylen) - triphenylphosphoran (46)[88] in abs. DMF oder absolutem Benzol sind die Arylpropenale auf einfachem Wege in guten Ausbeuten

gemäß dem allgemeinen Formelschema



erhältlich[50]. Analog entstehen die entsprechenden Arylendipropenale :



Die Reaktionen wurden in Anlehnung an S. TRIPPETT und D. M. WALKER[88] durchgeführt. Die Tabelle 5 enthält die Angaben über die mit Hilfe der WITTIG-Reaktion hergestellten Propenale. Zum Vergleich sind auch die Ausbeuten angegeben, in der die Propenale nach der Aldoladdition entstanden. Dabei wurde in Anlehnung an die Darstellung des p-Phenylendipropenals[89] durch Aldoladdition gearbeitet.

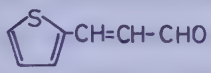
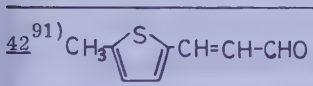
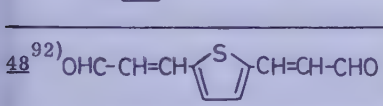
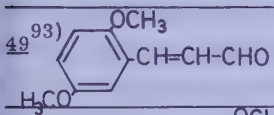
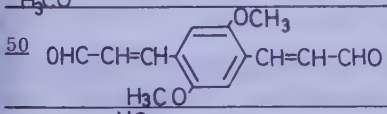
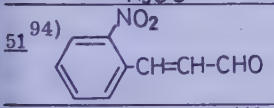
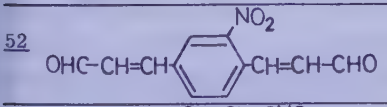
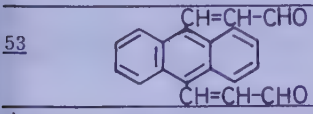
Bei Anwendung der WITTIG-Reaktion fallen die Arylpropenale in der trans-Form an, was sich aus den Elektronen- und IR-Spektren sowie aus den Schmelz- bzw. Siedepunkten ergibt.

Auch bei einem Molverhältnis des eingesetzten Ylids zum Aldehyd von 2 : 1 ließen sich die homologen Arylpentadienale in isolierbaren Mengen nicht erhalten. Sie waren MS-spektroskopisch gerade noch nachweisbar. Die beschriebene Reaktion führt also bei den Arylcarboxaldehyden unter den genannten Reaktionsbedingungen praktisch spezifisch zu Arylpropenalen.

Die erstmals durchgeführten Reaktionen der Arylendicarboxaldehyde mit Verbindung 46 führten in guten Ausbeuten zu den noch nicht be-

schriebenen 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50), 2-Nitro-p--phenylendipropenal (52) und 9,10-Anthrylendipropenal (53) sowie dem auf anderem Wege dargestellten 2,5-Thienylendipropenal (48)[25]. Die Dipropenale fielen in der all-trans-Form an und waren praktisch frei von Arylenpentadienalpropenalen bzw. Arylendipentadienalen.

Tab. 5 Ausbeuten der durch Aldoladdition und erstmals durch WITTIG-Reaktion mit (Formylmethylen)-triphenylphosphoran (46) dargestellten Arylpropenale bzw. Arylendipropenale

Verb. Nr.	Propenal	Ausbeute % Aldol Add.	Ausbeute % WITTIG-Rkt.	Lösungsmittel bei der WITTIG-reaktion
47[90]		30	55	Benzol
42[91]		22	48	DMF
48[92]		39	62	Benzol
49[93]		93[b]	53	Benzol
50		8,2	60	Benzol
51[94]		-	90	DMF
52		-	30	DMF
53		-	38	DMF

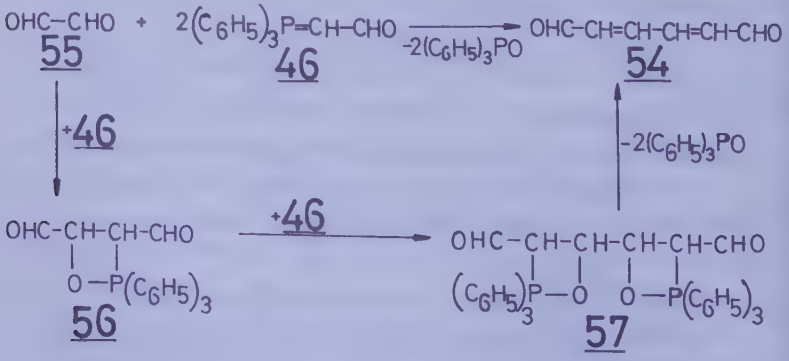
a) Von F. Bohlmann u.a. in kleinster Menge erhalten durch MnO_2-Oxidation aus dem entsprechenden Alkohol[91]
b) Rohprodukt mit F. 76-80 C

Aus dem 9-Anthracencarbaldehyd ließ sich das entsprechende Propenal auf dem hier beschriebenen Weg nicht synthetisieren. Wiederholt konnte trotz härtester Reaktionsbedingungen nur die Ausgangsverbindung isoliert werden. Gegenüber dem Triphenyl-p-xylylphosphoniumbromid (12) wurde jedoch die erwartete Carbonylaktivität -wenn auch in abgeschwächter Form- beobachtet (siehe Teil 3.3.1.).

Die zur Herstellung von Propenalen angewandte WITTIG-Reaktion führt in einem schonenden Verfahren mit hoher Ausbeute zu sauberen, sterisch einheitlichen Produkten. Die alleinige Bildung von trans-Vinylen-Einheiten steht im Einklang mit den Beobachtungen anderer Autoren[34), 53)], nach denen elektronenziehende Substituenten am Ylid--C-Atom zu einer trans-spezifischen WITTIG-Reaktion führen.

Der für die Synthesen von 1, 8-Diaryl-1, 3, 5, 7-octatetraenen und anderen Poly(arylenalkapolyenen) interessante Mucondialdehyd (54) läßt sich ebenfalls durch eine WITTIG-Reaktion darstellen. Mucondialdehyd (54) war bisher nur auf relativ umständlichen Wegen bei zumeist geringen Ausbeuten zugänglich[95-98)].

Einfach läßt sich 54 in einer Einstufenreaktion in 77 %iger Ausbeute durch 2stdg. Umsetzung von trimerem Glyoxal-Dihydrat (55) mit (Formylmethylen)-triphenylphosphoran (46) im Molverhältnis 1 : 2 in abs. DMF bei 80°C unter N_2 herstellen[51)].



Analog den Reaktionsbedingungen für die Synthese anderer Polyenaldehyde [88] entsteht der Aldehyd 54 in 45%iger Ausbeute aus den genannten Ausgangsprodukten bei 24 stdg. Reaktion in siedendem Benzol. Hierbei läßt sich der Mucondialdehyd (54) in der all-trans-Form sehr rein isolieren. Für die all-trans-Form sprechen neben dem Schmelzpunkt das IR- und das Elektronenspektrum. Das bei dieser Reaktion eventuell als Nebenprodukt zu erwartende 2-Buten-1,4-dial ließ sich praktisch nicht nachweisen.

Bei der Umsetzung von 55 mit 46 im Molverhältnis 1:1 entsteht der Dialdehyd 54 in 27%iger Ausbeute beim Arbeiten in DMF bzw. in 25%iger Ausbeute beim Arbeiten in Benzol. Lediglich im letzten Fall ließ sich 2-Buten-1,4-dial massenspektroskopisch nachweisen. Das 2,4,6-Octatrien-1,8-dial konnte bei keiner der durchgeführten Darstellungen nachgewiesen werden.

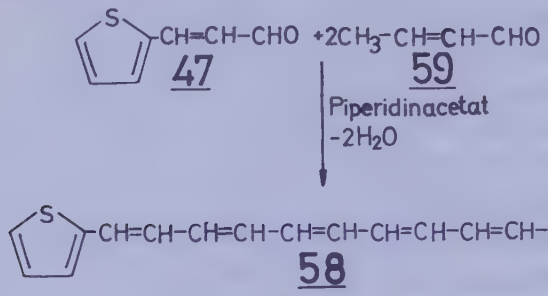
Daß bei dieser Reaktion nur 54 gebildet wird, ließe sich wie folgt interpretieren:

Mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit [37), 99)] bildet sich im ersten Schritt zunächst aus 55 und 46 das einfach umgesetzte Zwischenprodukt 56, das die Bildung des doppelt umgesetzten Zwischenproduktes 57 offenbar begünstigt. Aus diesem entsteht dann in einer langsamen Reaktion [37), 99)] der Mucondialdehyd (54), der unter den hier beschriebenen Bedingungen nicht weiter reagiert.

Im IR-Spektrum fehlt die für die cis-Vinylengruppen charakteristische Bande bei 760 cm^{-1}, während die für die trans-Vinylengruppen typische Bande bei 997 cm^{-1} mit starker Intensität erscheint.

Die in der Literatur [100)] beschriebene Darstellung von Arylpentadienalen durch die Aldoladdition des Crotonaldehydes an Arylcarbaldehyde konnte trotz mehrfacher Ansätze unter Berücksichtigung vieler Modalitäten nicht nachvollzogen werden. Es gelang jedoch dabei das sehr empfindliche 2-Thienyl-1,3,5,7,9-undecapentaenal (58) aus dem 2-Thienyl-

propenal (47) und Crotonaldehyd (59) in Gegenwart von Piperidinacetat erstmals darzustellen.



3.2.3. Die Herstellung der Na-α-Hydroxysulfonate aus Aldehyden

Zur Anwendung der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG- und der HORNER-Reaktion wurden die Aldehyde mit $NaHSO_3$ in die entsprechenden Na-α-Hydroxysulfonate überführt.

Flüssige Aldehyde wurden als solche, feste Aldehyde in wenig Alkohol oder Dioxan gelöst, zu einer kräftig gerührten, gesättigten wässrigen $NaHSO_3$-Lösung getropft. Das abgeschiedene Na-α-Hydroxysulfonat wurde abfiltriert, mit gesättigter Hydrogensulfitlösung und mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

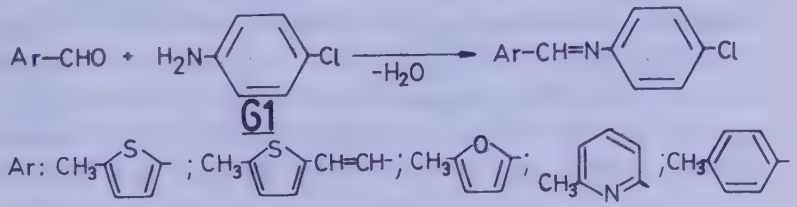
In einigen Fällen, in denen die Na-α-Hydroxysulfonate nach dem konventionellen Verfahren nicht zu erhalten waren, wurden äquivalente Mengen $Na_2S_2O_5$ und Aldehyd eingewogen. Die Herstellung einer homogenen Lösung erfolgte durch Zugabe der alkoholischen Lösung des Aldehydes zur wässrigen Lösung von $Na_2S_2O_5$. Diese Lösung wurde bei 0°C gefriergetrocknet und die erhaltene Festsubstanz anschließend bei Zimmertemperatur im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 getrocknet.

Auf diese Weise konnten die z.T. noch nicht beschriebenen Na-α--Hydroxysulfonate aus Methylglyoxal, 2,5-Thiophendicarbaldehyd, Mucondialdehyd und p-Nitrobenzaldehyd hergestellt werden. Die

IR-Spektren dieser Na-α-Hydroxysulfonate zeigen keine Carbonylbande mehr. Das langwelligste Absorptionsmaximum der Verbindungen ist gegenüber dem der freien Aldehyde hypsochrom verschoben.
Bei der Herstellung der Na-α-Hydroxysulfonate von ungesättigten Aldehyden ist auf milde Reaktionsbedingungen zu achten, da sonst durch Addition von $NaHSO_3$ an die Doppelbindung unerwünschte Nebenprodukte in teilweise irreversibler Reaktion entstehen können[101].

3.2.4. Die Synthesen der Anile einiger Aldehyde

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Vinylenen nach SIEGRIST[102-104] benötigt man Azomethine des Aniltyps. Die SCHIFF-schen Basen sind im Rahmen dieser Arbeit außerdem als Vergleichssubstanzen für die analogen Vinylene in Bezug auf ihre Elektronenspektren. ihre elektrische Leitfähigkeit und die HMO-Betrachtungen interessant.
Die Darstellung der hier beschriebenen Anile erfolgte nach den allgemeinen Vorschriften im HOUBEN-WEYL[105] und anderen Standartwerken[106]. Zimtaldehyd wurde mit Anilin bei Zimmertemperatur zusammengegeben. In einer stark exothermen Reaktion bildet sich das N-Cinnamylidenanilin (60)[116].
Um gut kristallisierende Substanzen zuerhalten, wurde bei den anderen Anilen das p-Chloranilin (61) mit den Carbonylverbindungen zur Reaktion gebracht. Dazu wurden die Komponenten meist in siedendem Alkohol gemäß folgendem Schema umgesetzt :



61

Ar:

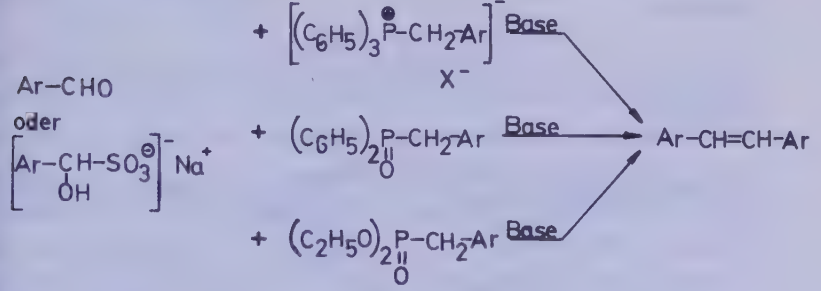
Außer diesen noch nicht beschriebenen Anilen wurden noch die bifunktionellen Carbonylverbindungen, 2.5-Thiophendicarbaldehyd und Diacetyl, mit p-Chloranilin in die Azomethine überführt.
Die Anile zeigen erwartungsgemäß ihre Absorptionsmaxima bei kleineren Wellenlängen als die analogen Vinylene. Ihre Leitfähigkeit ist meist schlechter und die Energie der thermischen Anregung höher als die der vergleichbaren Vinylenverbindungen. Diese physikalischen Meßdaten werden durch den röntgenographisch gefundenen und durch HMO-Rechnung bestätigten nicht-koplanaren Bau der SCHIFFschen Basen erklärt.
Die Azomethine lassen sich mit hinreichend CH-aciden Verbindungen analog der Aldoladdition mit nachfolgender Wasserabspaltung zu Stilbenderivaten und von mir erstmalig durchgeführt zu Poly(arylenvinylenen) bzw. Poly(heteroarylenvinylenen) umsetzen. Diese Kondensationen wurden ausschließlich in DMF mit starken Basen wie KOH oder $KOC(CH_3)_3$ unter Inertgas durchgeführt. Sogar so reaktionträge Verbindungen wie Toluol können zur Reaktion gebracht werden. In allen Fällen entstehen trans-Vinylen-Einheiten. Das Verfahren wird bei der Behandlung der Polymerendarstellungen genauer erläutert.

3.3. Spezieller Teil-
Synthesen der oligomeren Diarylalkapolyene und Diheteroarylalkapolyene

3.3.1. Die Darstellung der Diaryl- und Diheteroarylvinylene

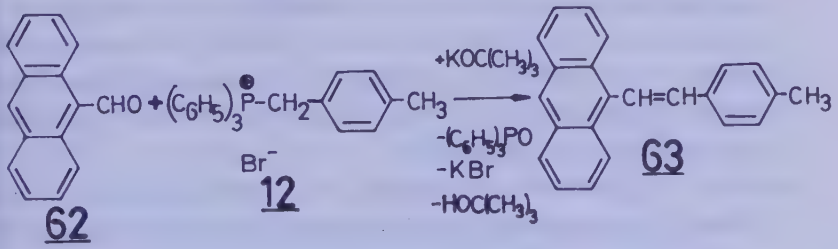
Um Vergleiche untereinander anzustellen und die Änderung von physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften mit wachsender Kettenlänge zu verfolgen, wurden Diaryl- bzw. Diheteroarylalkapolyene nach folgenden allgemeinen Darstellungsmethoden synthetisiert. Erwünscht war es wegen der besseren elektrischen Eigenschaften stets die all-trans-Alkapolyene zu erhalten. Die bei diesen Oligomeren gewonnenen Erkenntnisse

sollten sich vorteilhaft bei den geplanten Synthesen der polymeren Arylen- bzw. Heteroarylenalkapolyene anwenden lassen.
Für die Darstellung der Diphenyl- und Di-2-thienylvinylene wurden die bereits bei den grundlegenden Untersuchungen genannten und detailliert erklärten Synthesewege gewählt :



Dabei wurde meist in DMF mit K-tert.-Butanolat als Base gearbeitet. Unter Berücksichtigung der sterischen Anforderungen und der Ausbeute erwies sich neben der PO-aktivierten Olefinierung besonders die Na--α-Hydroxysulfonat-Variante der WITTIG-Reaktion als vorteilhaft[66),107)].

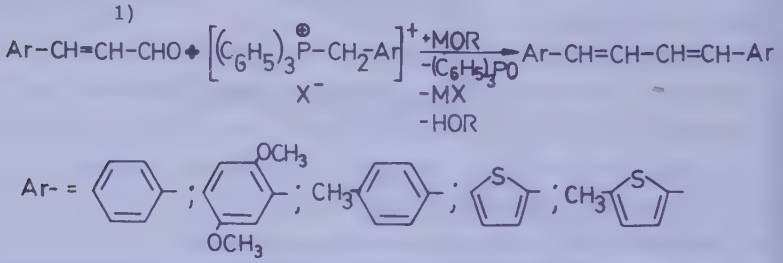
Bei der Prüfung der Carbonylaktivität von 9-Anthracencarbaldehyd (62) für die WITTIG-Reaktion wurde ein bisher nicht beschriebenes Vinylen,



das 9-Anthryl-p-tolylvinylen (63), in 15%iger Ausbeute synthetisiert. Es wurde dazu in abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base bei etwa 80°C gearbeitet.

3.3.2. Die Darstellung der 1,4-Diaryl- und 1,4-Diheteroaryl-1,3--butadiene

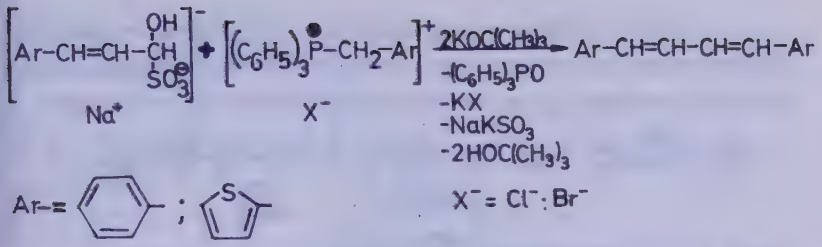
Die Diaryl- bzw. Diheteroarylbutadiene wurden auf folgenden Wegen dargestellt :



So wurde das 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15) mit 53%iger Ausbeute aus Zimtaldehyd und dem Triphenylbenzylphosphoniumchlorid (9) in abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base gewonnen. Die Ausbeute des 1,4--Bis(p-tolyl)-1,3-butadiens (64) liegt bei der Darstellung in abs. Äthanol mit $LiOCH_3$ als Base bei 75 % d.Th. . Das 1,4-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-1,3-butadien (65) konnte in abs. Äthanol jedoch mit K-tert.-Butanolat als Base in 77%iger Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeuten liegen für das 1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18) bei Verwendung von $LiOCH_3$ als Base und abs. Äthanol als Lösungsmittel bei 53 % d.Th. , während sie für das 1,4-Bis(5-methyl-2-thienyl)-1,3--butadien (44) mit $LiOCH_3$ als Base 74 % d.Th. , mit $KOCH_3$ als Base jedoch nur 53 % d.Th. erreichen.

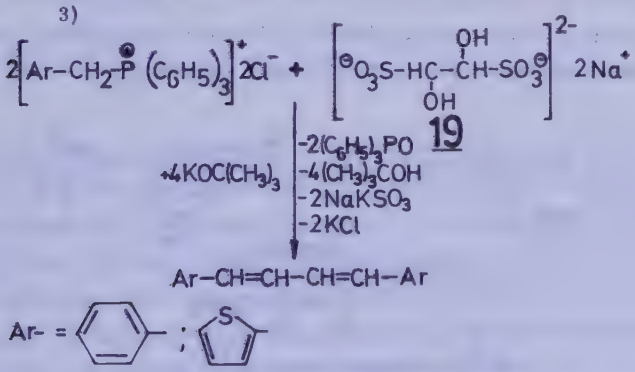
Die so hergestellten Butadiene mußten durch 6stündiges Kochen in abs. Xylol in Gegenwart katalytischer Jodmengen in die all-trans-Form überführt werden, da die konventionelle WITTIG-Reaktion stets ein cis-trans-Isomerengemisch liefert.

2)



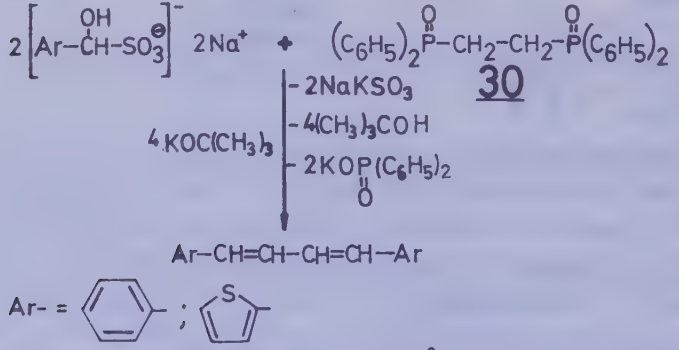
Verwendete man jedoch das Na-1-Hydroxy-3-thienyl-2-propen-1-sulfonat (16) und setzte es in abs. DMF mit 2-Thenyltriphenylphosphoniumchlorid (17) und K-tert.-Butanolat als Base um, so erhält man reines all-trans-1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18) in 81%iger Ausbeute. Die Anwendung der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion zur Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,3-butadiens (15) führte in abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base ebenfalls zu einer höheren Ausbeute (60 % d.Th.) als die gebräuchliche WITTIG-Reaktion(siehe Teil 3.1.3.).

3)



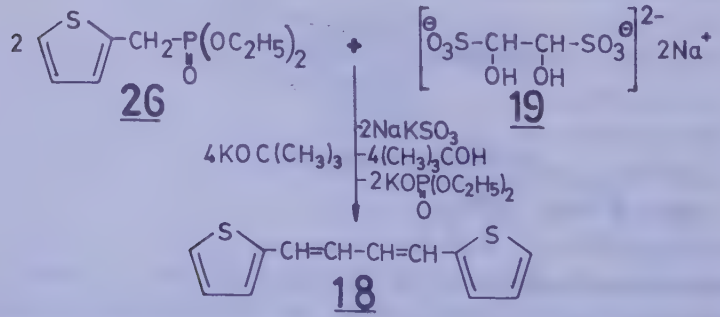
Dieses erstmals angewendete Verfahren zeigt eine große Lösungsmittelabhängigkeit. Bei der Verwendung von abs. Äthanol als Reaktionsmedium wurde das 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15) in nur 5%iger Ausbeute erhalten. Dagegen konnte das 1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18), dessen Darstellung in Äthanol eine vergleichbar niedrige Ausbeute erbrachte, in abs. DMF mit 85%iger Ausbeute hergestellt werden. Die Olefine fielen in ihrer trans-trans-Form an.

4) Die Butadiene wurden auch unter Verwendung des Äthylen--bis(diphenylphosphinoxides) (30) dargestellt. Das trans-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15) wurde in trocknem Testbenzin als Lösungs-



mittel durch 12stündiges Erhitzen auf 150°C mit K-tert.-Butanolat in 100%igem Überschuß aus dem Bisphosphinoxid 30 und Na-α-Hydroxytoluolsulfonat (8) erhalten (Ausb. 60 % d.Th.). Dagegen fiel das 1,4--Di-2-thienyl-1,3-butadien (18) bei Durchführung der Reaktion gemäß der obigen Gleichung in abs. DMF mit nur 9 % Ausbeute an.

5)

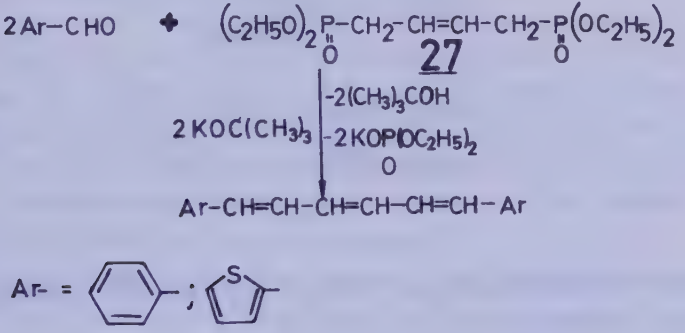


Diese Synthese erbrachte in abs. DMF mit der Base K-tert.-Butanolat nur eine Ausbeute von 5 % d.Th. für das 1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18). Eine Variation der Basen und Lösungsmittel wurde für diese Art der Reaktion nicht vorgenommen. Umfangreiche präparative Unter-

suchungen zur Darstellung der Verbindung 18 finden sich in meiner Diplomarbeit[25].

3.3.3. Die Synthesen des 1,6-Diphenyl- und 1,6-Di-2-thienyl-1,3,5--hexatriens

Die Diaryl- bzw. Diheteroarylhexatriene wurden auf folgendem Wege hergestellt :

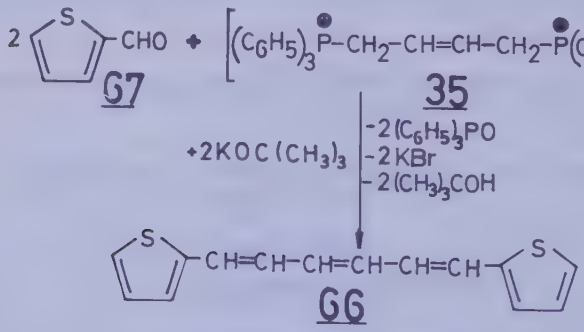


Das all-trans-1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (28) wurde in 50%iger Ausb. durch die 6stündige Umsetzung des 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäure-diäthylesters) (27) mit Benzaldehyd (25) in siedendem Toluol unter Zugabe eines 100%igen Überschusses an K-tert.-Butanolat erhalten. Die Reaktion des Na-α-Hydroxytoluolsulfonats (8) mit dem Phosphonat 27 in DMF als Lösungsmittel und mit K-tert.-Butanolat als Base erbrachte das all-trans-Hexatrien 28 nur in 21%iger Ausbeute.

In einer Ausbeute von 78 % d.Th. wurde das all-trans-1,6-Di-2-thienyl--1,3,5-hexatrien (66) durch Reaktion des Diphosphonats 27 mit 2-Thiophencarbaldehyd (67) in abs. Toluol mit einem Überschuß von K-tert.--Butanolat erhalten.

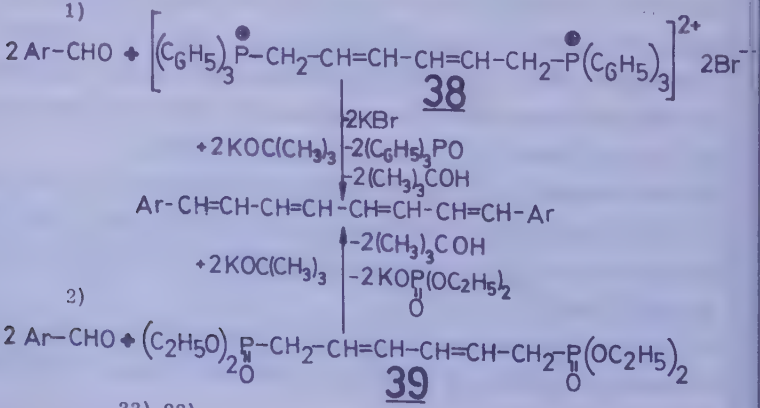
Die WITTIG-Reaktion des 2-Buten-1,4-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromids) (35) mit dem 2-Thiophencarbaldehyd (67) führt in abs. DMF

mit K-tert.-Butanolat als Base in 35%iger Ausbeute zu dem sterisch uneinheitlichen Hexatrien 66. In abs. Äthanol verläuft die Reaktion unter Abspaltung von Triphenylphosphin und liefert nicht das gewünschte Produkt 66.*

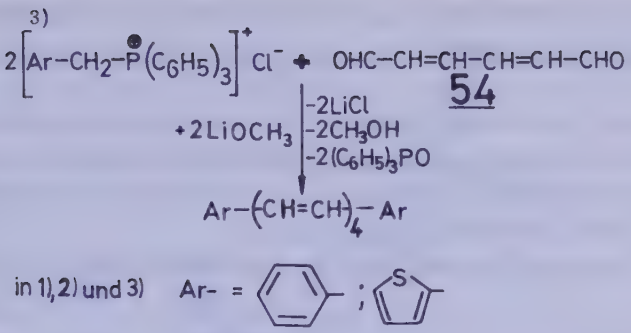


3.3.4. Die Herstellung des 1,8-Diphenyl- und des 1,8-Di-2-thienyl--1,3,5,7-octatetraens

Auf drei verschiedenen Wegen waren die 1,8-Diaryl- bzw. 1,8-Diheteroaryloctatetraene zugänglich:



*siehe dazu auch[33),83)]



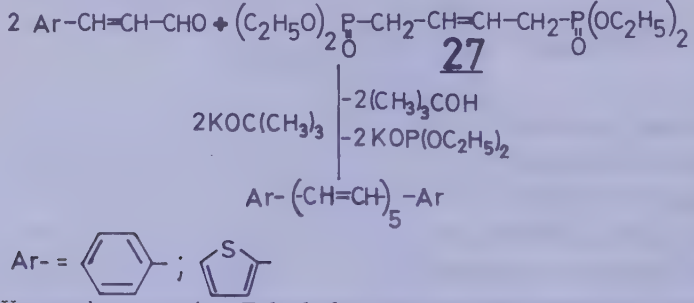
In 42%iger Ausbeute wurde das all-trans-1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen (68) durch die Reaktion von 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphondiäthylester) (39) und Benzaldehyd (25) in abs. Toluol mit K-tert.-Butanolat als Base erhalten. Die analoge Umsetzung des Diphosphonats 39 mit 2-Thiophencarbaldehyd (67) gemäß 2) führt in 60%iger Ausbeute zum 1,8-Di-2-thienyl-1,3,5,7-octatetraen (69).

Sterisch uneinheitliche Produkte fielen nach den WITTIG-Reaktionen 1) und 3) an. Für die in abs. Äthanol durchgeführte Reaktion des 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromids) (38) mit dem Aldehyd 67 erwies sich K-tert.-Butanolat bei einer Ausbeute von 37 % an dem Dithienyloctatetraen 69 gegenüber 28 % bei Verwendung von $LiOCH_3$ als der günstigere Partner zur Ylidbildung. Für die Reaktion des Mucondialdehydes (54) mit dem 2-Thenyltriphenylphosphoniumchlorid (17) lag die Ausbeute mit 55 % d.Th. gegenüber den anderen WITTIG-Darstellungen gemäß 1) recht hoch.

Nach dem Reaktionsweg 3) ließ sich das 1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen (68) aus Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (9) und Mucondialdehyd (54) in einer Ausbeute von 65 % d.Th. herstellen.

3.3.5. Die Darstellung der 1,10-Diphenyl- und 1,10-Di-2-thienyl--1,3,5,7,9-decapentaene

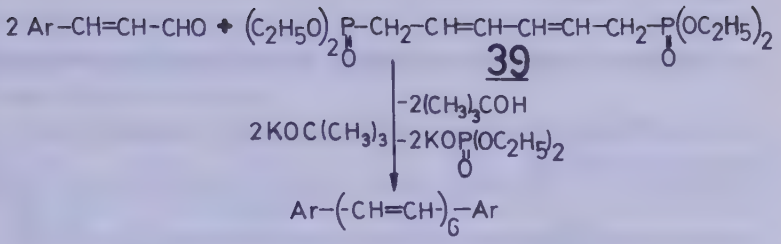
Durch die Reaktion des 2-Buten-1,4-bis(phosphonsäurediäthylesters) (27) mit Arylpropenalen bzw. Heteroarylpropenalen ergeben sich die 1,10-substituierten Decapentaene, deren Darstellung auf diesem Wege bisher nicht beschrieben wurde.

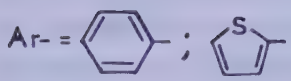


Bei Verwendung von abs. Toluol als Lösungsmittel und K-tert.-Butanolat als Base wurde das 1,10-Diphenyl-1,3,5,7,9-decapentaen (70) mit einer Ausbeute von 22 % d.Th. und das 1,10-Di-2-thienyl-1,3,5,7,9-decapentaen (71) mit 44 % Ausbeute aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen erhalten. Die Produkte fallen in ihrer all-trans-Form an, wie die IR- und Elektronenspektren zeigen.

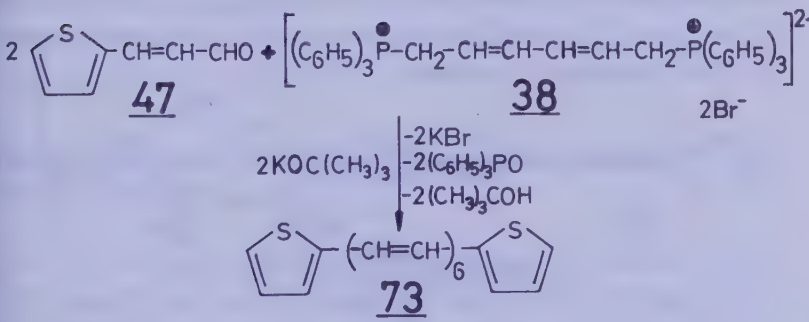
3.3.6. Die Synthese des 1,12-Diphenyl- und 1,12-Di-2-thienyl--1,3,5,7,9,11-dodecahexaens

Die 1,12-Dodecahexaene wurden gemäß der folgenden allgemeinen Gleichung dargestellt. Die Ausbeuten betragen bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel 16 % d.Th. für das 1,12-Diphenyl-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen (72) und 41 % d.Th. für das 1,12-Di-2-thienyl-1,3,5,7,9,11--dodecahexaen (73). Dabei wurde als Base K-tert.-Butanolat in 100%iger Überschuß hinzugegeben.





Wurde die Verbindung 73 dagegen durch eine WITTIG-Reaktion in abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base aus dem 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (38) und 2-Thienylpropenal (47) dargestellt, so fiel sie in sterisch uneinheitlicher Form mit einer Ausbeute von 23 % d.Th. an.



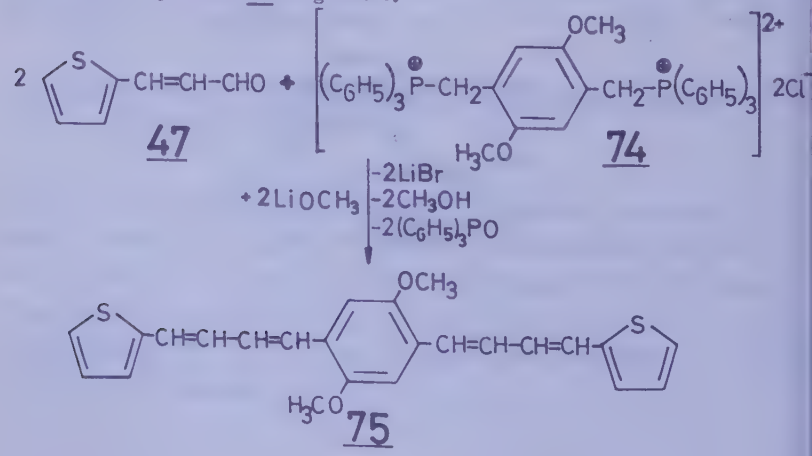
3.4. Spezieller Teil-

Die Synthesen oligomerer Arylen- bzw. Heteroarylen-1,3-butadienylene

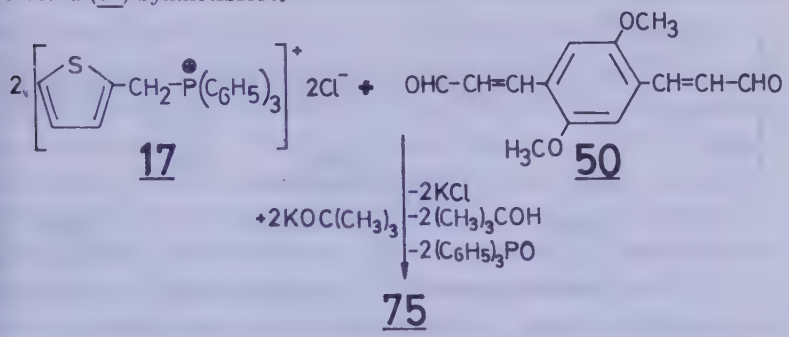
3.4.1. Die Darstellung des 1,4-Bis(4-thien-2-yl-1,3-butadien-1-yl)--2,5-dimethoxybenzol

Durch die präparative Erzeugung dieser Verbindungen sollte die in meiner Diplomarbeit begonnene Reihe oligomerer Butadienylene vervollständigt werden. Die Eigenschaften dieser hier und innerhalb der Diplomarbeit hergestellten oligomeren Arylen- bzw. Heteroarylen-1,3--butadienylene sollten im Zusammenhang mit den Eigenschaften der homologen polymeren Verbindungen verglichen werden.
Das bisher nicht beschriebene 1,4-Bis(4-thien-2-yl-1,3-butadien-1-yl)--2,5-dimethoxybenzol (75) konnte auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden.

1) Das 2-Thienylpropenal (47)wurde mit dem 1,4-Bis(triphenyl phosphoniomethyl)-2,5-dimethoxybenzoldichlorid (74)[114] im Molverhältn 2 : 1 und einem Überschuß $LiOCH_3$ in abs. Äthanol in 73%iger Ausbeute zum Reaktionsprodukt 75 umgesetzt.



2) Im gleichen Lösungsmittel jedoch mit K-tert.-Butanolat als Base wurde die Verbindung 75 in 73%iger Ausbeute aus dem p-2,5--Dimethoxyphenylendipropenal (50) und 2-Thenyltriphenylphosphoniumchlorid (17) synthetisiert.



17 50 75

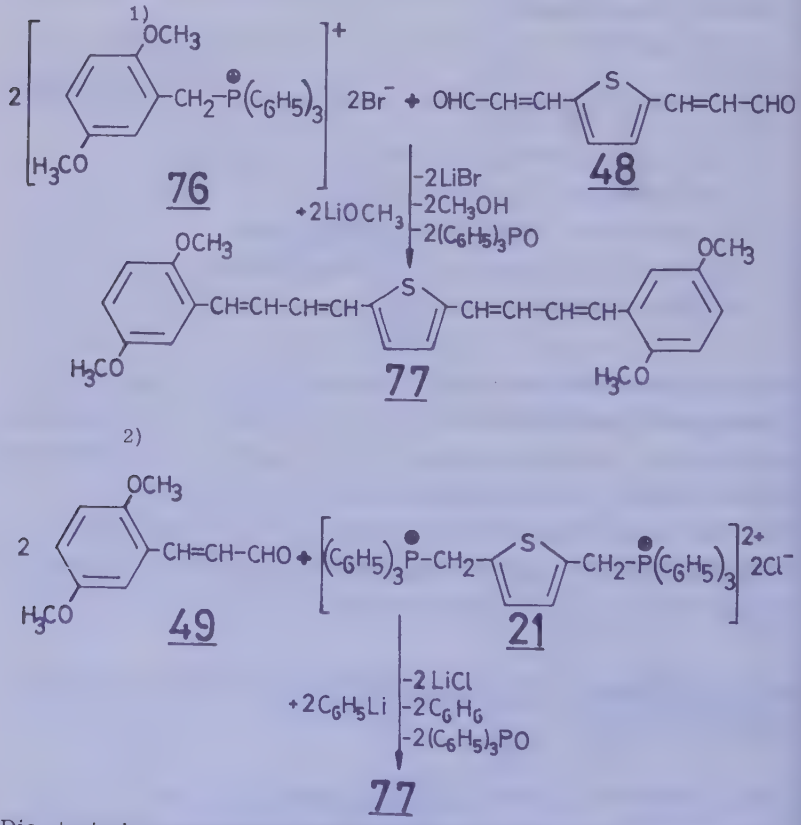
Die nach beiden Methoden erzeugten Produkte fielen sterisch uneinheitlich an und wurden durch 6stündiges Kochen in abs. Xylol in Gegenwart katalytischer Jodmengen umgelagert. Die Identität der auf verschiedenen Wegen hergestellten Verbindungen wurde durch Elementaranalysen, durch MS-Spektren und durch Spektren im infraroten und sichtbaren Bereich bewiesen. Ein Mischschmelzpunkt der auf zwei Wegen synthetisierten Produkte ergab keine Depression.

3.4.2. Die Herstellung von 2,5-Bis(2,5-dimethoxyphenyl-1,3-butadien-1-yl)-thiophen

Zur Synthese des 2,5-Bis(2,5-dimethoxyphenyl-1,3-butadien-1-yl)--thiophen (77) wurden zwei Wege beschritten. Die Darstellung gemäß 1) wurde in abs. Äthanol mit $LiOCH_3$ als Base aus 2,4-Thienylendipropenal (48) und 2,5-Dimethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid (76)[115] durchgeführt. Die Rohausbeute der Verbindung 77 betrug 97 % d.Th. .

Bei der Synthese des Produktes 77 aus 2,5-Dimethoxyphenylpropenal

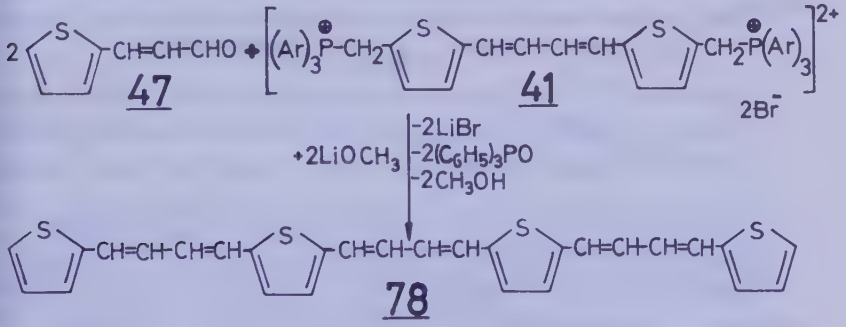
(49) und 2,5-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-thiophen-dichlorid (21) in abs. THF mit Li-Phenyl als Base fiel die Verbindung 77 in 65%iger Ausbeute an (Methode 2)).



Die sterisch uneinheitlich anfallenden Produkte wurden in siedendem Xylol in Gegenwart von J_2 umgelagert und anschließend durch Trockensäulenchromatographie gereinigt. Die Identität der so aufgearbeiteten Substanzen wurde durch Elementaranalysen, MS-, IR- und Elektronenspektren bewiesen. Der Mischschmelzpunkt der beiden nach verschiedenen Methoden erzeugten Verbindungen zeigte keine Depression.

3.4.3. Die Synthese von 1,4-Bis[5-(4-thien-2-yl-1,3-butadien-1-yl)-2--thienyl]-1,3-butadien

Als oligomeres Butadienylen mit dem höchsten Molekulargewicht wurde im Rahmen dieser Arbeit das 1,4-Bis 5-(4-thien-2-yl-1,3-butadien-1-yl)--2-thienyl -1,3-butadien (78) hergestellt. Bei der Darstellung der Verbindung 78 aus 2-Thienylpropenal (47) und 1,4-Bis(5-triphenylphosphoniomethyl-2-thienyl)-1,3-butadien-dibromid (41) in Äthanol/DMF (2 : 1) mit $LiOCH_3$ als Base wurde das Produkt in 25%iger Ausbeute erhalten. Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse konnte kein reines Äthanol als Lösungsmittel verwendet werden. Nach dem Umkristallisieren aus Xylol und der folgenden Umlagerung in dem siedendem Lösungsmittel in Gegenwart einer katalytischen Menge Jod zeigte die Substanz 78 einen Schmelzpunkt von 208-212°C.



Die Durchführung der Reaktion in abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base führte zu einer höheren Ausbeute von 82 % d.Th. . Jedoch zeigte das Reaktionsprodukt auch nach der Umlagerung durch 6stündiges Kochen in abs. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod keinen scharfen Schmelzpunkt (F. 189-210°C).

3.5. Spezieller Teil-
Die Synthese einiger oligomerer Azine

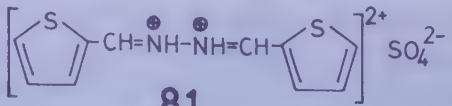
Neben den Azomethinen (Teil 3.2.4.) wurden als weitere in der olefinischen Kette Stickstoff enthaltende niedermolekulare Verbindungen einige Azine synthetisiert. Diese lassen mit den analogen substituierten Butadienen einen Vergleich der spektroskopischen und physikalischen Daten zu.

Das N,N`-Bis(benzyliden)-hydrazin (79)[108] und das N,N`-Bis(2-thenyliden)-hydrazin (80)[109] können durch Umsetzung der entsprechenden Arylcarbaldehyde mit Hydrazinhydrat bzw. auch mit Hydraziniumsulfat im Molverhältnis 2 : 1 dargestellt werden. So entstehen die Hydrazinderivate 79 und 80 in quantitativer Ausbeute aus Benzaldehyd (25) oder 2-Thiophencarbaldehyd (67) und $N_2H_4 x H_2O$ (100%ig) durch 5stündiges Kochen in Äthanol.

$$2\,Ar\text{-}CHO + H_2N\text{-}NH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{} Ar\text{-}CH{=}N\text{-}N{=}CH\text{-}Ar$$

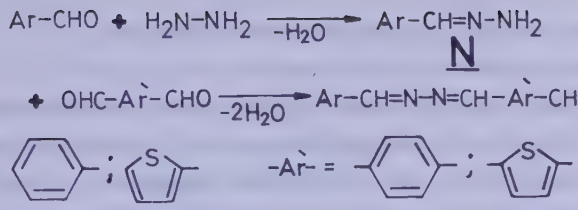
Ar- =

Setzt man 2-Thiophencarbaldehyd (67) mit $N_2H_4 \times H_2SO_4$ in siedendem Eisessig um, so erhält man das bisher nicht beschriebene N,N`-Bis(2-thenyliden)-hydraziniumsulfat (81). Die Struktur dieser Verbindung ist durch die spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse belegt.



81

Zur Synthese der homologen Azine mit drei aromatischen bzw. heteroaromatischen Systemen wurde folgender Weg beschritten :



Das Zwischenprodukt N, dessen eine Variante als Benzylidenhydrazin (82) bereits bekannt ist[110], wurde nicht einzeln isoliert und charakterisiert, sondern schnell für den zweiten Reaktionsschritt eingesetzt. Offenbar reagieren die instabilen Verbindungen des Typs N unter Hydrazinabspaltung mit sich selbst, da stets das N,N`-Bis( benzyliden)-hydrazin (79) und das N,N`-Bis(2-thenyliden)-hydrazin (80) als Nebenprodukte bei den folgenden Umsetzungen gefunden werden. Azine mit drei aromatischen Systemen darunter Thiopheneinheiten wurden bisher nicht beschrieben, während die Zweikernsysteme 79 und 80 bereits länger bekannt sind[108),109)].

Das 1,4-Bis(benzyliden-hydrazinmethin)-benzol (83)[111] konnte in 41%iger Ausbeute aus Terephthalaldehyd (84) und Benzylidenhydrazin (82) erhalten werden. Diese Verbindung wurde in den USA als Lichtstabilisator für Polymere patentiert.

Das 2,5-Bis(benzyliden-hydrazinmethin)-thiophen (85) wurde aus dem Benzylidenhydrazin (82) und 2,5-Thiophendialdehyd (86)[117] in Äthanol als Reaktionsmedium mit 64%iger Ausbeute dargestellt.

Durch möglichst schnelle Reaktion des aus 80%igem $N_2H_4 \times H_2O$ und 2-Thiophencarbaldehyd (67) erhaltenen 2-Thenylidenhydrazins (87) mit Terephthalaldehyd (84) in Alkohol wurde das 1,4-Bis(2-thenyliden-hydrazinmethin)-benzol (88) in 28%iger Ausbeute hergestellt.

Dagegen konnte das 2,5-Bis(2-thenyliden-hydrazinmethin)-thiophen (89) aus 2-Thenylidenhydrazin (87) und 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86) durch 2stündige Reaktion und anschließend 12stündiges Kochen in Alkohol mit einer Ausbeute von 45 % d.Th. isoliert werden.

Die Identität der synthetisierten Azine wurde durch MS-, IR- und Elektronenspektren sowie durch Elementaranalysen bewiesen.
Die Elektronenspektren und die HMO-Rechnungen (siehe auch 3.7.4. und 3.8.1.) bestätigen eine durch Verdrillung gestörte Konjugation der Azinsysteme. Deshalb besitzen sie gegenüber den analogen Butadienylenen auch eine geringere elektrische Leitfähigkeit. Sie weisen eine relativ hohe Energie der optischen und der thermischen Anregung auf. Die genaueren Einzelheiten werden in den Kapiteln über die spektroskopischen und elektrischen Eigenschaften behandelt.

3.6. Spezieller Teil-
Die Synthesen der Poly(arylenalkapolyenylene) , der Poly(heteroarylenalkapolyenylene) und einiger ihrer Aza -Analogen

3.6.1. Die Darstellung der Poly(arylenalkapolyenylene) und Poly(heteroarylenalkapolyenylene)

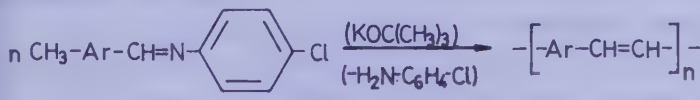
Für die in dieser Arbeit dargestellten polymeren Verbindungen wurden die SIEGRIST-Synthese, die WITTIG-Reaktion, die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variation" der WITTIG-Reaktion oder die HORNER-Reaktion (PO-aktivierte Olefinierung) angewendet. Von diesen Reaktionen führt nur die WITTIG-Reaktion zu sterisch uneinheitlichen Produkten und macht eine Umlagerung der Verbindungen durch 6stündiges Kochen in abs. Xylol in Gegenwart einer katalytischen Jodmenge erforderlich.
Die Synthesen der Polymeren lassen sich durch die folgenden allgemeinen Gleichungen beschreiben :

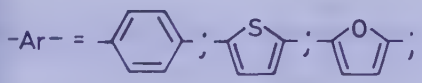
a) SIEGRIST-Synthese (auch Anil-Synthese)

Die Anil-Synthese nach SIEGRIST[30),102-104)] wurde von mir zum ersten Mal für die Darstellung von Polymeren verwendet. Dabei wurden die Anile in abs. DMF in Gegenwart eines Überschusses an K-tert.-Butanolat 12 Stunden auf etwa 80°C erwärmt. Nach dem Neutralisieren der

Mischung mit verd. HCl wurde der Niederschlag abfiltriert und und wie üblich aufgearbeitet (siehe auch im experimentellen Teil). Es zeigte sich jedoch, daß unter den beschriebenen Bedingungen nur Poly(arylenvinylene) bzw. Poly(heteroarylenvinylene) zugänglich sind. Während die p-Chloranile der Methylarylcarbaldehyde bzw. Methylheteroarylcarbaldehyde durch die SIEGRIST-Synthese in guten Ausbeuten zu polymeren Produkten führen, wurden bei den Reaktionen mit Dimethyl- und Dianilkomponenten nur lösliche niedermolekulare Substanzen erhalten. Auch die Kondensation der Anile von Methylarylpropenalen zeigte keinen sofortigen Erfolg, so daß hier sicher noch ein weites Betätigungsfeld liegt. Bei den durchgeführten Vinylensynthesen erwies sich K-tert.-Butanolat gegenüber KOH als die günstigere Base[112]. Die Erkenntnis der Monomerenchemie, daß die SIEGRIST-Synthese reine trans-Produkte liefert, wurde als gegeben betrachtet. Spektroskopische Daten der erzeugten Verbindungen bestätigen den Befund.

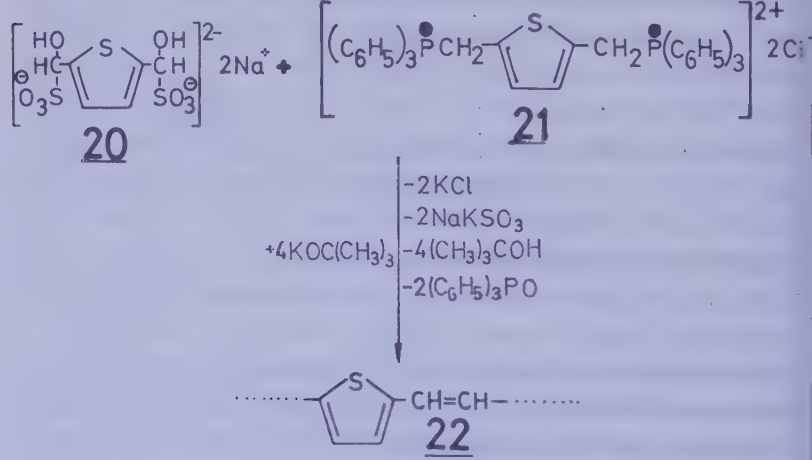
Durch die Anil-Synthese konnte das Poly(p-phenylenvinylen) (116) in quantitativer, das Poly(2,5-thienylenvinylen) in 55%iger und das Poly(2,5-furylenvinylen) in 12%iger Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeuten beziehen sich auf das Gewicht nach der Extraktion mit Äthanol, Wasser und Aceton. Die hergestellten Polymeren wurden durch IR- und Elektronenspektren charakterisiert. Der bei den Elementaranalysen gefundene Stickstoff läßt auf Anilinendgruppen schließen. Die elektrischen Eigenschaften stimmen in ausreichendem Maße mit denen der strukturgleichen Substanzen, die durch WITTIG- oder HORNER-Reaktion erhalten wurden, überein.





b) "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante"der WITTIG-Reaktion

Die Anwendung der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion zur Darstellung des Poly(2,5-thienylenvinylens) (22) führt mit einer Ausbeute von 28 % d.Th. zum trans-reichen wenn nicht reinen trans-Produkt. Wie in den Kapiteln 3.1.4. , 3.7.3. und 3.7.4. beschrieben stimmen die spektroskopischen Daten und die elektrischen Eigenschaften mit denen des von G. KOSSMEHL[62] synthetisierten trans-Poly-(2,5-thienylenvinylens) gut überein.



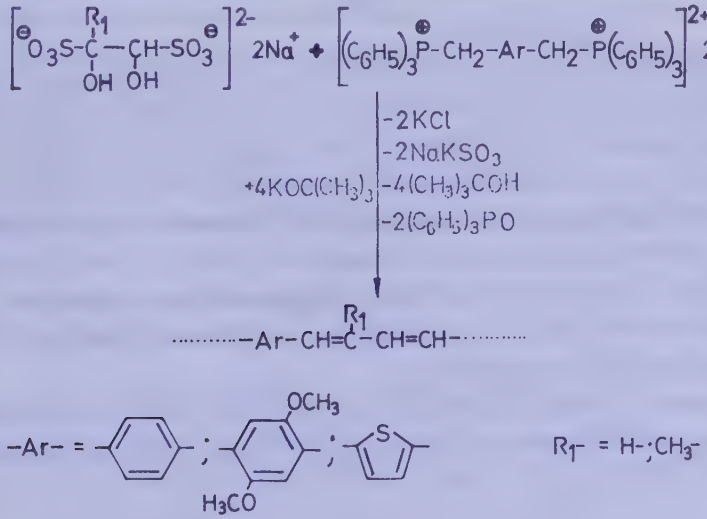
c) "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion

Umfangreichere Untersuchungen der Darstellungsmethoden wurden für Poly(arylenbutadienylene) bzw. Poly(heteroarylenbutadienylene) vorgenommen. Die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion ergibt unter Verwendung des Dinatrium-1,2-dihydroxyäthan-1,2-disulfonats (19) das Poly(p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (90) mit 39 % Ausbeute, das Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (23) mit 96 % Ausbeute und das Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3-butadien-1,4--ylen) (91) mit 11 % Ausbeute.

Das Poly [p-phenylen-(2-methyl-1,3-butadien-1,4-ylen)] (92) konnte aus

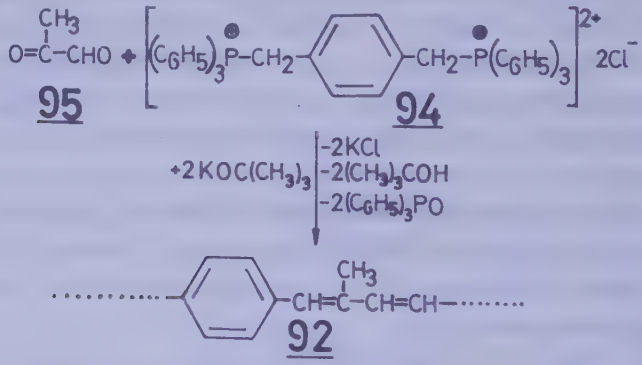
Dinatrium-1,2-dihydroxypropan-1,2-disulfonat (93), das aus Methylglyoxal und $NaHSO_3$ hergestellt wurde, und p-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (94)[113] in nur 12%iger Ausbeute erhalten werden. Bei allen diesen Darstellungen wurde in abs. DMF bei etwa 75°C mit K-tert.-Butanolat als Base gearbeitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und wie bei der Polymerenaufarbeitung üblich durch Extraktion in diesen Fällen mit Äthanol, Wasser und Aceton gereinigt.

Die geringe Ausbeute bei der Herstellung der Verbindung 92 läßt sich mit der verminderten Reaktivität der Keto-Carbonylfunktion erklären. Dieses erstmals hergestellte Polymere stellt mit seiner Isopreneinheit ein interessantes Naturstoffanalogon dar. Da Polyene des Carotintyps wenig O_2-empfindlich gegenüber den in der olefinischen Kette unsubstituierten Arylalkapolyenen sind, ließe sich auf dem hier aufgezeigten Weg möglicherweise die Stabilität derartiger Olefine erhöhen. Der Elektronenschub der Methylgruppen bewirkt außerdem eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und eine Senkung der thermischen Anregungsenergie (siehe auch 3.9.3.).



d) WITTIG-Reaktion

Die Darstellung des Poly [p-phenylen-(2-methyl-1,3-butadien-1,4--ylens)] (92) aus Methylglyoxal (95) und dem Bis-WITTIG-Salz 94 führte in der gleichen Ausbeute (12 % d.Th.) zum gewünschten Produkt wie die Synthese unter Verwendung des Dinatrium-1,2-dihydroxypropan--1,2-disulfonates (93). Die Stellung der Methylgruppe in der olefinischen Kette ist wahrscheinlich statistisch auf die C-Atome 2 und 3 verteilt. Vermutlich reagiert von jedem Methylglyoxal-Molekül zuerst die Aldehyd- und dann die Keto-Carbonylgruppe.



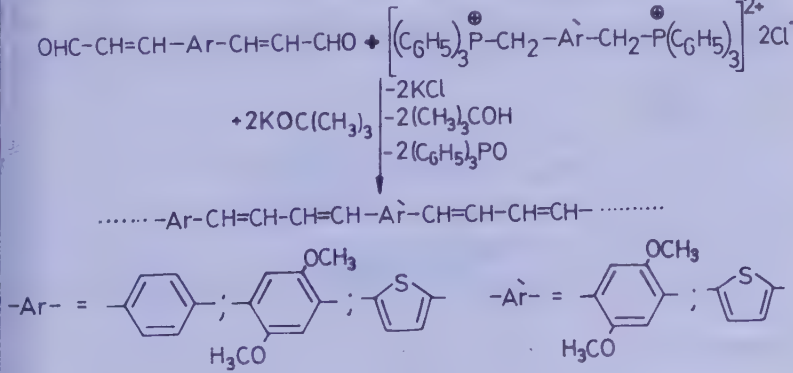
e) WITTIG-Reaktion

Die auf diesem Wege aus den Arylen- bzw. Heteroarylendipropenalen und den entsprechenden Bis-WITTIG-Salzen hergestellten Poly(arylen-butadienylene) bzw. Poly(heteroarylenbutadienylene) lassen sich mit den auf dem Weg c) erhaltenen gleichen Polymeren vergleichen. Wie für das Poly(2,5-thienylenvinylen) gezeigt wurde[62] entstehen bei der Anwendung der WITTIG-Reaktion sterisch uneinheitliche Polymere. Deshalb wurden die nach e) dargestellten polymeren Butadienylene durch 6stündiges Kochen in abs. Xylol in Gegenwart einer katalytischen Menge Jod in ihre trans-trans-Formen umgelagert.

Aus dem 2,5-Thienylendipropenal (48) und dem 2,5-Bis(triphenylphos-phoniomethyl)-thiophen-dichlorid (21) konnte das Poly(2,5-thienylen-

-1,3-butadien-1,4-ylen) (23) durch Reaktion in DMF mit K-tert.-Butanolat als Base in 70%iger Ausbeute in Form eines dunkelbraunen Pulvers erhalten werden. Das auf analogem Wege synthetisierte rotbraune Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (91) wurde in 96%iger Ausbeute aus 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50) und 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-2,5-dimethoxybenzoldichlorid (74)[114] erhalten. Während das gemischte Polymere, das rotbraune Poly(p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen-2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (96) aus p-Phenylendipropenal (97)[89] und 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-2,5-dimethoxybenzoldichlorid (74) in 91%iger Ausbeute dargestellt wurde, konnte es aus 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50) und p-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumchlorid) (98)[113] in nur 33%iger Ausbeute isoliert werden. Nach der analogen Vorschrift wurde das schwarze Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen-2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (99) aus dem 2,5-Thienylendipropenal (48) und 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-2,5-dimethoxybenzoldichlorid (74) in 38%iger Ausbeute gewonnen.

In allen unter e) genannten Darstellungen wurde festes K-tert.-Butanolat als Base in die Lösung der Ausgangsverbindungen in abs. DMF eingetragen. Die Mischung wurde dann einige Stunden bei etwa 80°C gehalten, der entstandene Niederschlag abfiltriert und der Rückstand durch Extraktion mit Alkohol, Wasser und Aceton gereinigt. Anschließend wurden die Proben wie bereits beschrieben in abs. Xylol umgelagert.



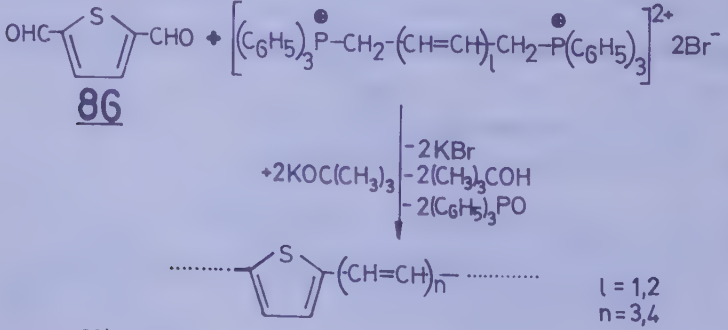
f) WITTIG-Reaktion

Bei der Verwendung der bifunktionellen WITTIG-Salze des in der folgenden allgemeinen Gleichung dargestellten Typs, des 2-Buten-1,4-ylen-bis-(triphenylphosphoniumbromids) (35) und des 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis-(triphenylphosphoniumbromids) (38), spielt die Wahl des Lösungsmittels auf Grund möglicher Nebenreaktionen eine wichtige Rolle*.

Reines DMF erwies sich bei der Darstellung von Poly(2,5-thienylen--1,3,5-hexatrien-1,6-ylen) (100) aus 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86) und dem Bis-WITTIG-Salz 35 mit 31 % Ausbeute einem Gemisch Alkohol/DMF (1 : 4) mit nur 25 % Ausbeute überlegen. In beiden Fällen wurde $LiOCH_3$ in Methanol (4 g Li in 1000ml Methanol) als Base verwendet.

Da bei der Anwendung der WITTIG-Reaktion ein cis-trans-Isomerengemisch der erzeugten Verbindung anfällt, wurde das erhaltene schwarzbraune Polymere 100 durch Kochen in abs. Xylol in Gegenwart einer katalytischen Jodmenge umgelagert. Die höhere Ausbeute bei der Verwendung von reinem DMF als Lösungsmittel erklärt sich durch das Zurückdrängen der von H. BURGER[118] beobachteten Disproportionierung derartiger WITTIG-Salze.

Das schwarzbraune Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7-octatetraen-1,8-ylen) (101) wurde aus 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86) und 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (38) unter Verwendung von $LiOCH_3$ als Base und DMF als Lösungsmittel in 43%iger Ausbeute (nach Extraktion und Umlagerung) erhalten.



*siehe auch [33), 83)]

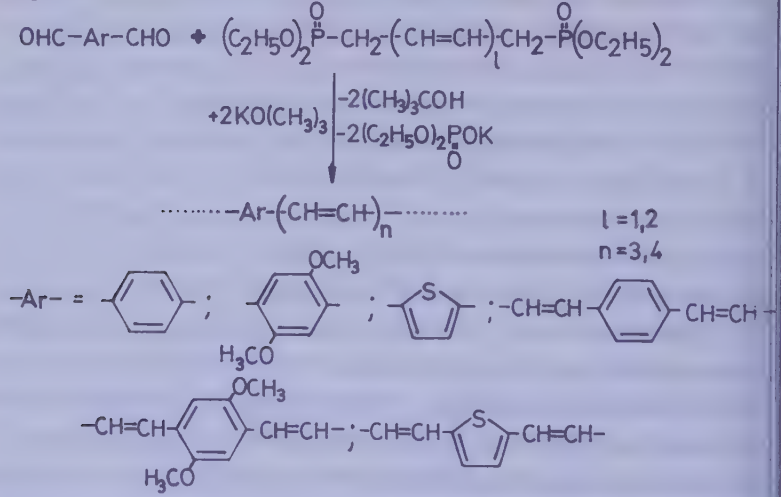
g) PO-aktivierte Olefinierung

Als "Bausteine" für Darstellungen nach der PO-aktivierten Olefinierung fanden der 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) und der 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) Verwendung. Das Bisphosphonat 27 und Terephthalaldehyd (84) reagieren in 39%iger Ausbeute zu dem ziegelroten Poly(p-phenylen-1,3,5-hexatrien-1,6-ylen) (102), während das Bisphosphonat 39 mit Terephthalaldehyd (84) das Poly(p-phenylen-1,3,5,7-octatetraen-1,8-ylen) (103) in Form eines englisch-roten Pulvers in 56%iger Ausbeute ergibt.

Aus dem p-Phenylendipropenal (97) und dem Bisphosphonat 27 ist das Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9-decapentaen-1,10-ylen) (104) bei Durchführung der Reaktion in abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base in quantitativer Ausbeute zugänglich. Das Polymere 104 fällt bei dieser Reaktion als orangefarbenes Pulver an. Auf analoge Weise wurde das Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) (105) aus dem Dialdehyd 97 und dem Hexadiendiphosphonat 39 in Form eines orangefarbenen Pulvers in 52%iger Ausbeute erhalten.

In der Reihe der Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenalkapolyenylene) wurden das braunrote Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5-hexatrien-1,6-ylen) (106) in 38%iger Ausbeute aus dem 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd (107) und dem Butendiphosphonat 27, das rotbraune Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5,7-octatetraen-1,8-ylen) (108) in 33%iger Ausbeute aus dem Dialdehyd 107 und dem Hexadiendiphosphonat 39 und das dunkelbraune Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5,7,9-decapentaen-1,10-ylen) (109) in 36%iger Ausbeute aus dem 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50) und dem Butendiphosphonat 27 dargestellt. Außerdem wurde das Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) (110) als schwarzrotes Pulver mit 17 % Ausbeute aus dem Dipropenal 50 und dem Hexadiendiphosphonat 39 synthetisiert. Alle diese Darstellungen wurden in abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base durchgeführt. Die in dem Reaktionsgemisch unlöslichen Polymeren wurden abfiltriert

und durch erschöpfende Extraktion mit Alkohol, Wasser und Aceton gereinigt.



Das Poly(2,5-thienylen-1,3,5-hexatrien-1,6-ylen) (100) wurde aus 2,5--Thiophendicarbaldehyd (86) und 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) ohne zusätzliches Lösungsmittel mit 31 % Ausbeute, in abs. Benzol mit 65 % Ausbeute, in abs. HMPT und in abs. Testbenzin in quantitativer Ausbeute erhalten. Als Base wurde stets K-tert.-Butanolat verwendet. Nach der Reinigung durch Extraktion lag die polymere Verbindung 100 in Form einer schwarzbraunen feinkristallinen Substanz vor. Das ohne zusätzliches Lösungsmittel hergestellte Polymere 100 enthielt größere Mengen monomerer Anteile, so daß die beträchtliche Rohausbeute nach der Extraktion auf 31 % d.Th. sinkt. Neben der Art des Lösungsmittels bestimmt die Reaktionstemperatur offenbar den Ablauf der Reaktion. So steigt der unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes bei Erhöhung der Temperatur von 80°C (Benzol) auf 110°C(HMPT) und 180°C (Testbenzin) von ursprünglich 65 % d.Th. auf eine Ausbeute in quantitativer Menge. Während in den unpolaren Lösungsmitteln die Reaktionszeit etwa 12 Stunden betrug, wurde bei der Darstellung in abs.

HMPT nur 3 Stunden auf 110 C erhitzt.

Das Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7-octatetraen-1,8-ylen) (101) wurde unter Verwendung des 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) und des 2,5-Thiophendialdehydes 86 in Toluol mit K-tert.-Butanolat als Base in 76%iger Ausbeute hergestellt. Die Verbindung 101 lag nach der Reinigung durch Extraktion als dunkel- bis schwarzbraunes Pulver vor.

In 94%iger Ausbeute konnte das dunkelbraune Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7,9--decapentaen-1,10-ylen) (111) aus 2,5-Thienylendipropenal (48) und dem Butendiphosphonat 27 in abs. Toluol mit K-tert.-Butanolat als Base erhalten werden.

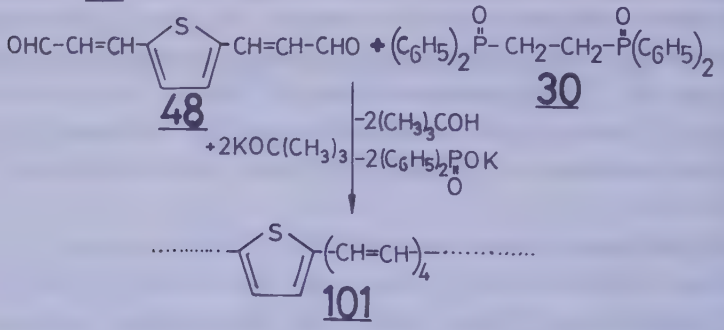
In vergleichbarer Ausbeute (86 % d.Th.) wurde auf analoge Weise aus dem 2,5-Thienylendipropenal (48) und dem Hexadiendiphosphonat 39 das dunkelbraune pulvrige Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen--1,12-ylen) (112) dargestellt.

Bei der Verwendung unpolarer Lösungsmittel für die unter g) beschriebenen Synthesen wurden Reaktionszeiten von 10 bis 16 Stunden gewählt, während bei Ablauf der Reaktionen in polaren Lösungsmitteln Zeiten von etwa 3 Stunden ausreichten. Alle Polymeren zeigen bis 350°C keinen Schmelzpunkt.

h) PO-aktivierte Olefinierung

Das Äthylen-bis(diphenylphosphinoxid) (30) wurde ebenfalls zur Polymerendarstellung verwendet. So wurde das Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7-octatetraen-1,8-ylen) (101) aus 2,5-Thienylendipropenal (48) und dem Bisphosphinoxid 30 in 75%iger Ausbeute durch 6stündiges Kochen der mit K--tert.-Butanolat versetzten DMF-Lösung erhalten. Nach der Aufarbeitung des Rohproduktes durch erschöpfende Extraktion mit Alkohol, Wasser und Aceton wurde die Substanz als ein schwarzbraunes Pulver isoliert. Die PO-aktivierte Olefinierung mit Phosphinoxiden liefert nach den Erfahrungen der Monomerenchemie reine trans-Verbindungen. Die spektroskopischen Daten (siehe auch 3.7.3.) belegen auch für das

Polymere 101 das Vorliegen von trans-konfigurierten Doppelbindungen



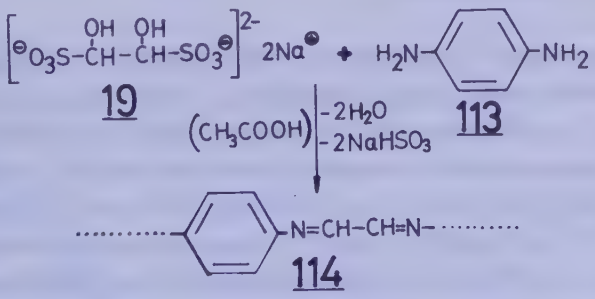
Die erzeugten Poly(arylenalkapolyenylene) bzw. Poly(heteroarylenalkapolyenylene) zeigen bis 320°C keinen Schmelzpunkt und auch keinen deutlichen Erweichungspunkt. Sie sind in den herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich. So läßt sich das mittlere Molekulargewicht nach den gebräuchlichen Methoden (Dampfdruckosmometrie, Viskosimetrie, Ultrazentrifuge) nicht bestimmen. Das starre konjugierte System bewirkt die Unlöslichkeit der Verbindungen . Durch Hydrieren oder Halogenieren der ungesättigten Polymeren sollten sie sich in lösliche Verbindungen, die einer Molekulargewichtsbestimmung zugänglich sind, überführen lassen. Ein Abgrenzen des Molekulargewichtes der hergestellten Polymeren nach unten wäre durch die Bestimmung des Molekulargewichtes der durch Extraktion gewonnenen löslichen Anteile möglich. Bei den durch PO-aktivierte Olefinierung synthetisierten Polymeren sollte die Phosphoranalyse eine Abschätzung der mittleren Molekülgröße gestatten. Im Falle der WITTIG-Reaktion wird unter den üblichen Reaktionsbedingungen die endständige WITTIG-Funktion in eine Carbonylfunktion umgewandelt[119].

Untersuchungen der oben angeführten Art hätten den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Nach Literaturangaben[113], die auf elementaranalytischen Untersuchungen basieren, können wir eine durchschnittliche

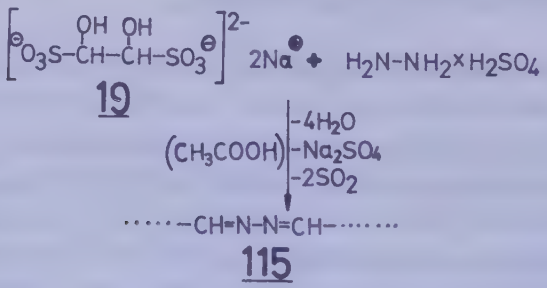
Molekülgröße von 10[113] bzw. 12-16[120] Aromateneinheiten annehmen. Das mittlere Molekulargewicht dürfte also im Bereich des zehn- bis sechzehnfachen Gewichtes der Aromateneinheit liegen. Die Problematik der Molekulargewichtsbestimmung über Endgruppen ohne Berücksichtigung innerer Fehlstrukturen sei hier nur erwähnt (siehe auch 3.9.1.)

3.6.2. Die Darstellung von Poly(p-phenylennitrilo-1,2-äthandiylidennitril) und Poly(methinhydrazindiylidenmethin)

Zu Vergleichszwecken wurde auch das rotbraune Poly(p-phenylennitrilo-1,2-äthandiylidennitril) (114) hergestellt. Es konnte durch Kondensation aus p-Phenylendiamin (113) und Dinatrium-1,2-dihydroxyäthan-1,2-disulfonat (19) in Eisessig mit 95%iger Ausbeute erhalten werden. Das gleiche Polymere wurde bereits 1964 durch Kondensation von Glyoxal und p-Phenylendiamin (113) dargestellt[27]. Da die Na-α-Hydroxysulfonate im alkalischen wie auch im hier vorliegenden sauren Medium wieder die entsprechenden Aldehyde bilden, war eine Synthese mit dem gut einwägbaren Na-α-Hydroxysulfonat 19 möglich. Die Ausgangskomponenten wurden 40 Stunden in Eisessig am Rückfluß gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde dann abfiltriert, mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und anschließend durch erschöpfende Extraktion mit Alkohol, Wasser und Aceton gereinigt.



Das Poly(methinhydrazindiylidenmethin) (115) wurde mit 37%iger Ausbeute aus Hydraziniumsulfat und Dinatrium-1,2-dihydroxyäthan-1,2--disulfonat (19) dargestellt. Durch 24stündiges Kochen der in Eisessig suspendierten Ausgangsverbindungen wurde ein braunschwarzes Rohprodukt erhalten. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren sorgfältig mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und ergab nach der Extraktion mit Äthanol, Wasser, DMF und Aceton ein schwarzes feinkristallines Pulver.



19 115

3.7. Spezieller Teil-

Spektroskopische Untersuchungen der hergestellten Verbindungen

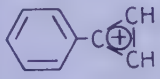
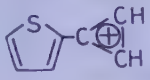
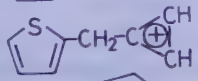
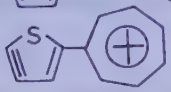
3.7.1. Die Massenspektren

Die aufgenommenen Massenspektren der hergestellten Aldehyde, Anile Dithienylalkapolyene, Diphenylalkapolyene, Azine und Arylen- bzw. Heterarylen-1,3-butadienylene bestätigen das errechnete Molekulargewicht und durch charakteristische Bruchstücke die Struktur der Verbindungen. Wie die Tabellen 6-13 zeigen, finden wir neben dem Molpeak (M^+), den (M^++1)-Peak(^{13}C) und den (M^++2)-Peak(^{34}S) in den auf Grund des Isotopenverhältnisses erwarteten Intensitäten. Außerdem sind in den meisten Fällen der (M^+-1)-Peak und der (M^{2+})-Peak neben den typischen Fragment-

ionen (Tab. 6) zu finden. Die Berechnung der Isotopenverteilung erfolgte nach dem "Addiplikationsmethode" genannten Matrizenverfahren[121]. Die berechnete Isotopenverteilung der Heteroatome enthaltenden Verbindungen konnte in allen Fällen experimentell bestätigt werden.

Diejenigen Verbindungen, die als Strukturelement das Thiophensystem enthalten, zeigen ein charakteristisches Fragmentierungsmuster, das durch die Schlüsselbruchstücke CHS^+ (m/e=45), $C_5H_5S^+$ (m/e=97), $C_7H_5S^+$ (m/e=121) und $C_8H_7S^+$ (m/e=135) bestimmt ist. Die Tab. 6 enthält die charakteristischen, intensivsten Fragmentionen der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen.

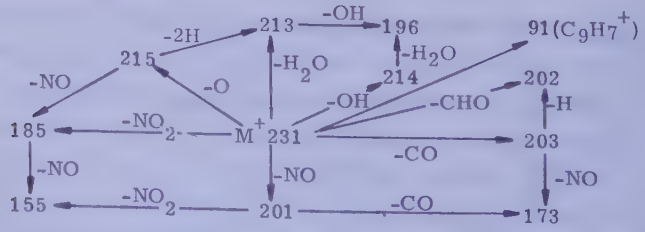
Tab. 6: Die häufigsten in den Massenspektren gefundenen typischen Fragmentionen und ihre Strukturzuordnung

Strukturzuordnung	Summenformel	m/e
	$C_3H_3^+$	39
	CHS^+	45
	$C_6H_5^+$	77
	$C_7H_7^+$	91
	$C_5H_5S^+$	97
	$C_9H_7^+$	115
	$C_7H_5S^+$	121
	$C_8H_7S^+$	135
	$C_{11}H_7S^+$	171

Die entsprechenden Signale sind in den nachstehenden tabellierten MS--Spektren zu finden. Im allgemeinen sind die M^+-Signale die intensivsten und bilden damit den Basispeak. Jedoch zeigen das Tropyliumion und das dazu analoge $C_5H_4S^+$-Ion auf Grund ihrer außerordentlichen Resonanzstabilisierung in einigen Fällen eine vergleichbare Intensität.

3.7.1.1. Die Massenspektren der synthetisierten Aldehyde

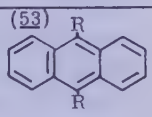
Die MS-Spektren der Aldehyde (Tab. 7) zeigen die für diese Substanzklasse typische Fragmentierung von M^+-CHO und M^+-CO mit hoher Intensität. In den Fällen, in denen der (M^+-1)-Peak intensiv ausgeprägt ist, kann aus den Intensitätsverhältnissen die Bildungstendenz der entsprechenden Fragmentionen abgeschätzt werden. Das der theoretischen Isotopenverteilung entsprechende (M^++1)-Signal zeigt, daß nur eine geringe Protonierungstendenz besteht. Bei methylsubstituierten bzw. methylverzweigten Molekülen treten jeweils der (M^+-CH_3)-Peak, bei methoxysubstituierten Verbindungen das (M^+-OCH_3)-Signal und bei Nitroverbindungen die charakteristischen (M^+-NO)- und (M^+-NO_2)-Peaks deutlich auf. Bei denjenigen Molekülen, deren Aufbau die Ausbildung stabiler Fragmentionen, die für aromatische Systeme typisch sind, zuläßt, findet man das Tropyliumsignal m/e=91 und den Cyclopropenylium-Peak bei m/e=39. Am Beispiel des 2-Nitro-p-phenylendipropenals (52) kann gezeigt werden, wie die MS-Spektroskopie zur Strukturaufklärung bzw. Strukturbestätigung beitragen kann.



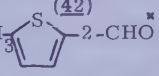
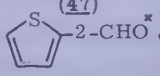
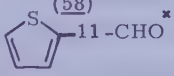
Ausgehend vom Molpeak bei m/e=231 beobachtet man die Abspaltung von

CO bzw. CHO - ein Hinweis auf das Vorliegen eines Aldehydes. Nach der Stickstoff-Regel (ungerade nominelle Masse des Molpeaks) und der Fragmentierungsfolge (M^+-O, M^+-NO, M^+-NO_2) kann der Gehalt einer Nitrogruppe bewiesen werden. Diese Fragmentierungen treten konkurrierend auf, so daß das Massenspektrum durch eine Überlagerung dieser Zerfallsreaktionen charakterisiert wird (siehe obenstehendes Schema). Daneben finden wir in der Zerfallskaskade (M^+-OH)- und (M^+-OH, -H_2O)-Peaks, die eine in o-Stellung substituierte aromatische Nitroverbindung signalisieren. Einem aromatischen Grundsystem entspricht das intensive Fragmention bei m/e=91 ($C_7H_7^+$).

Tab. 7: Die wichtigsten Peaks der Massenspektren der ungesättigten Aldehyde-Teil 1 (in Klammern relative Intensitäten); R- = -CH=CH-CHO

Molekül- bzw. Fragmention	Verbindung (51)	(52)	(50)	(49)	(54) Mucondialdehyd	(53) 
M^++1	-	232 (2)	247 (14)	193 (10)	111 (11)	-
M^+	-	231 (4)	246 (85)	192 (61)	110 (100)	286 (6)
M^+-1	-	-	-	191 (3)	109 (10)	-
M^+-CO	149 (45)	203 (16)	-	-	82 (22)	-
M^+-CHO	148 (35)	202 (93)	217 (6)	163 (10)	81 (75)	257 (4)
M^+-NO_2	131 (22)	185 (21)	-	-	-	-
M^+-OCH_3	-	-	215 (100)	161 (100)	-	-
M^+-CHO, -NO_2	102 (45)	156 (31)	-	-	-	-
$C_7H_7^+$	91 (37)	91 (100)	91 (7)	91 (26)	-	-
$C_5H_5^+$	65 (100)	-	-	65 (8)	-	-
$C_3H_3^+$	39 (35)	39 (25)	39 (5)	39 (6)	39 (24)	39 (5)

Tab.8 :Die wichtigsten Peaks der Massenspektren der ungesättigten Aldehyde-Teil 2 (in Klammern die rel. Intensitäten);

Molekül- bzw. Fragmention	Verbindungen (42) 	(47) 	(58) 
M^++2	154 (6)	140 (8)	244 (3)
M^++1	153 (12)	139 (15)	243 (10)
M^+	152 (100)	138 (100)	242 (71)
M^+-1	151 (27)	137 (45)	-
M^+-CO	-	110 (67)	-
M^+-CHO	125 (53)	109 (67)	213 (10)
$C_9H_7^+$	-	-	115 (48)
$C_5H_5S^+$	97 (27)	97 (29)	-
CHS^+	45 (20)	45 (97)	45 (100)
$C_3H_3^+$	39 (14)	-	39 (81)

*z.B. -2- = Anzahl der CH-Gruppen

3.7.1.2. Die Massenspektren der synthetisierten Anile

In den MS-Spektren der Anile (Tab.9) erscheint das (M^++2)-Signal besonders intensiv und stimmt mit der berechneten Isotopenverteilung (^{35}Cl, ^{37}Cl ; ^{32}S, ^{34}S) gut überein. Auch bei den Fragmentionen finden wir die charakteristischen ^{35}Cl bzw. ^{37}Cl enthaltenden Bruchstücke :

$C_6H_4{}^{35}Cl^+$(m/e=111), $C_6H_4{}^{37}Cl^+$(m/e=113), $C_7H_5{}^{35}ClN^+$ (m/e=138)

Der (M^++1)-Peak ist meist intensiver als es der errechneten Verteilung

Tab. 9 : Die Massenspektren der hergestellten Anile ; in Klammern- Intensität relativ zum Basispeak=100 %

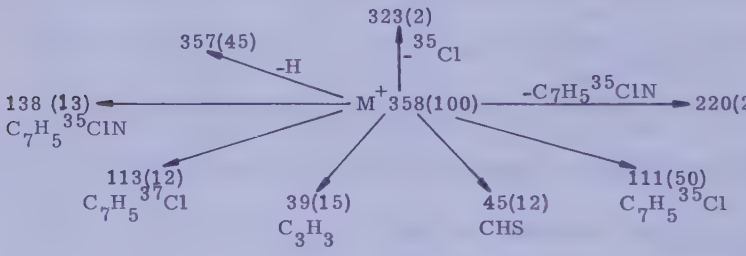
Molekül- bzw. Fragmention	Verbindung (119) CH_3-B-R_1	(60) B-2-R_2	(121) CH_3-T-R_1	(122) CH_3-T-2-R_1	(123) CH_3-P-R_1	(124) Cl-B-N=C-CH_3 | Cl-B-N=C-CH_3
T^++2	231 (74)	209 (9)	237 (26)	263 (10)	232 (44)	306 (6)
T^++1	230 (90)	208 (44)	236 (35)	262 (41)	231 (28)	305 (4)
T^+	229 (90)	207 (100)	235 (100)	261 (47)	230 (100)	304 (11)
T^+-1	228 (100)	206 (5)	234 (56)	260 (100)	229 (31)	-
T^{2+}	-	-	-	-	115 (8)	152 (14)
T^+-$C_7H_5{}^{35}ClN$	-	-	97 (16)	123 (6)	-	-
$_8H_6{}^{37}ClN^+$	-	-	-	-	-	153 (41)
$_8H_6{}^{35}ClN^+$	-	-	-	-	-	151 (100)
$_7H_5{}^{35}ClN^+$	138 (16)	-	138 (2)	-	138 (22)	-
$_6H_4{}^{37}Cl^+$	113 (32)	-	113 (6)	113 (11)	113 (24)	113 (13)
$_6H_4{}^{35}Cl^+$	111 (100)	-	111 (20)	111 (29)	111 (76)	111 (33)
$_7H_5^+$	91 (87)	-	-	-	-	-
$_6H_5^+$	-	77 (51)	-	-	-	-
HS^+	-	-	45 (6)	45 (89)	-	-
$_3H_3^+$	-	39 (10)	39 (3)	39 (95)	-	-

T = 2,5-Thienylen-
B = p-Phenylen- bzw. Phenyl-
P = 2,6-Pyridylen-
-2- = Anzahl der CH-Gruppen

R_1 = -CH=N-
R_2 = -CH=N-C_6H_5

(^{12}C, ^{13}C; ^{14}N, ^{15}N; ^{32}S, ^{33}S; ^{1}H, ^{2}H) entspricht. Dieser Sachverhalt zeigt eine gewisse Protonierungstendenz auf.

Auch hier läßt der ausgeprägte (M^+-1)-Peak ein recht stabiles Fragmention erwarten. Die Bruchstücke deuten auf eine relativ leichte Spaltung der CN-Bindungen hin. Am Beispiel des α,α'-Bis(p-chlorphenylimino)-2,5-dimethylthiophen (118) kann man folgendes Fragmentierungsdiagramm aufstellen :



Der Vergleich der berechneten Isotopenverteilung mit der massenspektroskopisch gefundenen Verteilung sieht für die Verbindung 118 wie folgt aus :

SuFo $C_{18}H_{12}Cl_2N_2S$

rel. Intensitäten
Ber. M^+ 100 ; (M^++1) 21,9 ; (M^++2) 73,6
Gef. M^+ 100 ; (M^++1) 68 ; (M^++2) 73

3.7.1.3. Die tabellarischen Massenspektren der Azine, Diphenylalkapolyene, der Dithienylalkapolyene und verschiedener Butadienylene

Die folgenden Tabellen 9-13 enthalten die MS-Spektren der hergestellten monomeren Substanzen in tabellarischer Form. Bei den Spektren der Azine (Tab.10) ist auffällig, daß die Spaltung anders als bei den Azoverbindungen zwischen der NN-Bindung erfolgt. Als charakteristisches Fragment wurde das (M^+-HCN)-Signal ermittelt. Auch ein (M^+-N_2)-Peak wird in den meisten Fällen beobachtet.

Tab. 10 : Die Massenspektren verschiedener Azine ; relative Intensität der Signale in Klammern

Molekül- bzw. Fragmention	Verbindung					
	(79) B-az-B	(80) T-az-T	(83) B-az-B-az-B	(85) B-az-T-az-B	(88) T-az-B-az-T	(89) T-az-T-az-T
M^++2	-	222 (13)	340 (1)	346 (10)	352 (18)	358 (25)
M^++1	209 (15)	221 (20)	339 (2)	345 (29)	351 (34)	357 (44)
M^+	208 (64)	220 (100)	338 (5)	344 (100)	350 (100)	356 (100)
M^+-1	207 (55)	219 (22)	337 (2)	343 (37)	349 (33)	355 (6)
M^+-HCN	181 (11)	193 (20)	311 (1)	317 (5)	323 (6)	329 (5)
M^+-N_2	180 (22)	192 (25)	-	316 (6)	322 (10)	328 (5)
M^+-$C_8H_7N_2$	-	-	-	213 (26)	-	-
$C_8H_7N_2^+$	131 (100)	-	131 (11)	131 (68)	-	-
$C_7H_6N^+$	104 (38)	-	104 (7)	104 (53)	-	-
$C_5H_4NS^+$	-	110 (53)	-	-	-	110 (56)
$C_5H_5S^+$	-	97 (23)	-	97 (5)	97 (13)	97 (44)
$C_7H_7^+$	91 (6)	-	91 (2)	91 (8)	-	-
$C_6H_5^+$	77 (55)	-	77 (100)	77 (97)	-	-
CHS^+	-	45 (40)	-	45 (16)	45 (18)	45 (25)

B = p-Phenylen- bzw. Phenyl-
T = 2, 5-Thienylen- bzw. 2-Thienyl-
az = -CH=N-N=CH-

Tab. 11 : Die Massenspektren der α,ω-Diphenylalkapolyene ; in Klammern Angabe der relativen Intensität der Peaks

Molekül- bzw. Fragmention	Verbindungen					
	(10) B-2-B	(15) B-4-B	(28) B-6-B	(68) B-8-B	(70) B-10-B	(72) B-12-B
M^++1	181 (20)	207 (20)	233 (10)	259 (20)	285 (20)	-
M^+	180 (100)	206 (100)	232 (83)	258 (100)	284 (100)	310 (38)
M^+-1	179 (81)	205 (44)	231 (8)	-	-	-
M^+-C_6H_5	103 (10)	129 (23)	155 (7)	181 (1)	207 (7)	-
M^+-C_7H_6	-	115 (19)	-	167 (60)	194 (38	-
M^+-C_8H_8	-	-	-	154 (43)	180 (46)	-
M^+-C_9H_9	-	-	-	141 (14)	167 (22)	-
M^{2+}	90 (33)	103 (16)	115 (26)	129 (16)	142 (12)	-
$C_{12}H_{12}^+$	-	-	-	-	-	156 (38)
$C_9H_9^+$	-	-	-	117 (84)	117 (58)	-
$C_9H_7^+$	-	-	-	-	-	115 (48)
$C_7H_7^+$	91 (13)	91 (77)	91 (100)	91 (39)	91 (96)	91 (100)
$C_6H_5^+$	-	77 (19)	77 (9)	-	77 (15)	77 (13)
$C_3H_3^+$	39 (6)	39 (4)	39 (9)	-	-	-

B = Phenyl-
-2- usw. = Anzahl der CH-Gruppen

Tab. 12 : Die Massenspektren der hergestellten α,ω-Dithienylalkapolyene ; in Klammern Angabe der relativen Intensität der Signale

Molekül- bzw. Fragmention	Verbindung					
	(18) T-4-T	(44) CH_3-T-4-T-CH_3	(66) T-6-T	(69) T-8-T	(71) T-10-T	(73) T-12-T
M^++2	220 (11)	248 (11)	246 (8)	272 (7)	298 (9)	324 (8)
M^++1	219 (19)	247 (21)	245 (13)	271 (10)	297 (28)	323 (57)
M^+	218 (100)	246 (100)	244 (78)	270 (59)	296 (100)	322 (57)
M^+-1	217 (37)	245 (17)	243 (8)	-	-	-
M^+-CH_3	-	231 (24)	-	-	-	-
M^+-HS	185 (20)	213 (5)	211 (10)	-	-	-
M^+-H_2S	184 (29)	212 (5)	210 (10)	-	-	-
M^+-CHS	173 (10)	-	199 (2)	-	-	-
M^{2+}	109 (9)	123 (10)	122 (16)	135 (67)	148 (42)	161 (31)
$C_{11}H_7S^+$	171 (9)	171 (3)	171 (5)	-	171 (11)	-
$C_8H_7S^+$	135 (5)	-	135 (7)	135 (67)	135 (60)	135 (20)
$C_8H_6S^+$	134 (9)	-	134 (17)	-	-	-
$C_7H_7S^+$	-	-	-	123 (100)	-	123 (49)
$C_7H_5S^+$	121 (6)	-	121 (8)	-	121 (13)	-
$C_5H_5S^+$	-	97 (3)	97 (100)	97 (96)	-	97 (84)
$C_7H_7^+$	91 (3)	-	91 (20)	-	-	91 (36)
CHS^+	45 (8)	-	45 (26)	45 (90)	45 (100)	45 (100)
$C_3H_3^+$	39 (5)	-	39 (9)	39 (33)	39 (58)	39 (27)

T = 2-Thienyl- bzw. 2.5-Thienylen-
-4- = Anzahl der CH-Gruppen z.B. 4

Tab. 13 : Die Massenspektren verschiedener Butadienylene ; in Klammer die Angabe der relativen Intensität der Peaks

Molekül- bzw. Fragmention	Verbindung (64) CH_3-B-4-B-CH_3	(65) Ph-4-Ph	(77) Ph-4-T-4-Ph	(75) T-4-Ph-4-T	(78) T-4-T-4-T-4-T
M^++2	-	-	462 (12)	408 (3)	488 (27)
M^++1	235 (9)	-	461 (34)	407 (28)	487 (39)
M^+	234 (68)	326 (100)	460 (100)	406 (100)	486 (85)
M^+-1	233 (8)	-	-	-	485 (9)
M^+-CH_3	219 (100)	311 (16)	-	-	-
M^+-2CH_3	204 (37)	296 (49)	-	-	-
M^+-OCH_3	-	295 (38)	-	375 (4)	-
M^+-OCH_3,-CH_3	-	280 (40)	-	-	-
M^+-$C_8H_{10}O_2$	-	188 (91)	-	-	-
M^{2+}	117 (8)	163 (8)	230 (28)	203 (30)	243 (12)
$C_7H_5S^+$	-	-	121 (43)	121 (10)	121 (15)
$C_9H_7^+$	115 (13)	-	115 (66)	115 (16)	-
$C_5H_5S^+$	-	-	97 (60)	97 (31)	97 (90)
$C_7H_7^+$	91 (21)	-	-	-	-
CHS^+	-	-	45 (80)	45 (7)	45 (100)
C_3H_3	39 (7)	-	-	-	39 (27)

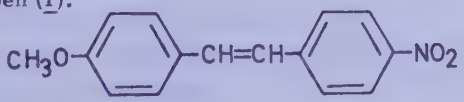
B = p-Phenylen-
Ph = 2,5-Dimethoxy-p-phenylen- bzw. 2,5-Dimethoxyphenyl-
T = 2,5-Thienylen- bzw. 2-Thienyl-
4 = Anzahl der CH-Gruppen

Die in den vorstehenden Tabellen erfaßten MS-Spektren zeigen für die Verbindungen aromatischer und heteroaromatischer Reihe die eingangs des Kapitels in Tabelle 6 zusammengefaßten Schlüsselbruchstücke. Daneben treten stets noch Abspaltungen gemäß den verschiedenen Substituenten am Kern auf. Da die Tabellen die wichtigsten beobachteten m/e-Signale als Fragmentionen interpretiert wiedergeben, zeigen sie so Zerfallskaskaden und charakteristische Bruchstücke in kürzester Form auf.

3.7.2. Die NMR-Spektren

Der Anwendung der NMR-Spektroskopie zur Klärung der Strukturen in Ergänzung der anderen spektroskopischen Methoden waren sehr enge Grenzen gesetzt. So ließ die geringe Löslichkeit vieler der Verbindungen die Aufnahme der NMR-Spektren nicht zu. Zur Klärung sterischer Fragen der synthetisierten Alkapolyene konnte die NMR-Spektroskopie nur in einigen Fällen beitragen, da die wenigen in DMSO-d_6 aufgenommenen Spektren häufig komplexe Signale im Aromatenprotonenbereich δ=6,8-7,5 ppm zeigen. Diese Erscheinung wurde bereits für die analogen Vinylene festgestellt[122].

Unser besonderes Interesse galt der Stereochemie der zu den grundlegenden Untersuchungen hergestellten Verbindungen (Kapitel 3.1.2. , 3.1.3. und 3.1.6. der Arbeit). Während das 60 MHz-Spektrum des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) in DMSO-$d_6$ wegen der Überlappung der Signale keine Zuordnung der olefinischen und aromatischen Protonen innerhalb eines Multipletts von $\delta$=6,70 bis 8,30 ppm zuläßt, verhalfen die 100MHz-Spektren zur Aufklärung der sterischen Verhältnisse beim 4-Methoxy-4`-nitrostilben (1).

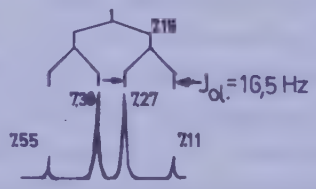


1

Diese Verbindung weist auf Grund ihrer Struktur keine Protonen identischer Umgebung auf, so daß sich ein kompliziertes Spektrum höherer Ordnung ergibt. Die Spin-Systeme wurden nach der Nomenklatur für Spin-Systeme[121] benannt. Die integrierten Peakflächen entsprechen der vorhandenen Protonenzahl im richtigen Verhältnis. Das der CH_3O-Gruppe zuzuordnende Singulett liegt bei der reinen trans-Verbindung 1 bei δ = 3,8 ppm. Das Aromatenmultiplett der trans Form besteht aus zwei unabhängigen AA`BB`-Systemen und einem AB-System der olefinischen Protonen im Bereich von δ=6,9 bis 8,3 ppm. Zur Zuordnung von cis- und trans-olefinischen Protonen muß die Kopplungskonstante $J_{ol.}$ gemessen werden.

Im 100 MHz-Spektrum ist das trans-AB-System bei δ=7,1 bis 7,6 ppm deutlich zu erkennen :

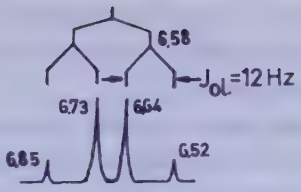
schematische Darstellung



Die Kopplungskonstante ergibt sich zu je 16,5 Hz für die reine trans-Verbindung 1 .

Das Spektrum eines cis-trans-Isomerengemisches dieser Substanz weist eine größere Anzahl von Signalen auf. Die integrierten Peakflächen geben die vorhandene Protonenzahl und ihr Verhältnis untereinander richtig wieder. Für das CH_3O-Signal erscheinen zwei dicht benachbarte Peaks bei δ=3,8 ppm. Das Aromatenmultiplett liegt im Bereich von 6,5 bis 8,3 ppm. Neben dem erwartungsgemäßen AB-Spektrum der trans-olefinischen Protonen finden wir bei höherem Feld (δ=6,5 bis 6,9 ppm) das AB-Spektrum der cis-olefinischen Protonen mit einer Kopplungskonstante von je 12 Hz.

schematische Darstellung



Das Spektrum der durch Umlagerung erhaltenen reinen trans-Form des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) war identisch mit dem des durch Anwendung der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variation" der WITTIG-Reaktion erhaltenen Produktes. Eine cis-reiche Fraktion wurde auf Grund ihrer besseren Löslichkeit als Teil des durch konventionelle WITTIG-Reaktion dargestellten Gemischs isoliert.

Die im folgenden Teil behandelten NMR-Spektren wurden alle mit dem 60-MHz-Gerät aufgenommen. Im Falle des Stilbens (10) konnte die NMR--Spektroskopie zur Bestimmung des cis-trans-Verhältnisses mit herangezogen werden. In DMSO-d_6 liegt das Signal der cis-ständigen Protonen bei δ=6,65, das Signal der trans-Protonen bei δ=7,21 ppm. Die restlichen Kernprotonen liefern ein komplexes Signal bei δ = 7,55 ppm. Die reine trans-Form wurde durch Umlagerung, die cis-reiche Fraktion durch Ausnutzung der besseren Löslichkeit aus dem Reaktionsprodukt der Standart-WITTIG-Reaktion erhalten. Nach der Zuordnung der Signale konnten dann auf Grund der Spektren Aussagen über die Zusammensetzung eines beliebigen Stilbengemisches gemacht werden.

Das trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15) zeigt in DMSO-d_6 ein Multiplett im Bereich δ= 6,60- 7,60 ppm. Die olefinischen Protonenresonanzen erscheinen dabei bei 6,60 bis 7,10 ppm.

Dem trans-1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18) entspricht ein Spektrum mit einem komplexen Signal von δ=6,85 - 7,55 ppm. Eine eindeutige Zuordnung der Signale ist nicht möglich.

Das Spektrum des Mucondialdehydes (54) in DMSO-d_6 bestätigt die Reinheit und Struktur der Verbindung :

CHO-Protonen bei δ=9,35 ppm als Dublett, olefinische Protonen im Be-

reich von δ=6,40 - 7,70ppm als Multiplett ;
Die Flächenintegrale geben die richtige Protonenzahl im richtigen Verhältnis zueinander wieder.
Zum Zeitpunkt der Bearbeitung der stereochemischen Probleme stand unserem Institut noch kein 100-MHz-Spektrometer zur Verfügung. Moderne Techniken wie die Mehrfachresonanz und die Fourier-Transform-Spektroskopie würden die Untersuchung fast aller erzeugten monomeren Verbindungen zulassen. Diese aufwendige Methodik entsprach jedoch weder der Aufgabenstellung noch dem vertretbaren Aufwand. Die offenen sterischen Fragen wurden mit Hilfe anderer spektroskopischer Methoden und der Gaschromatographie hinreichend sicher geklärt.

3.7.3. Die IR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen einer Substanzklasse weisen untereinander eine sehr große Ähnlichkeit auf. Aus den folgenden Tabellen 14-20 ist zu ersehen, daß für die Verbindungen einer Substanzklasse bestimmte charakteristische Banden zu finden sind. Die Zuordnung wurde nach allgemeinen Angaben in spektroskopischen Standartwerken[123),124)] wie auch nach speziellen Literaturdaten vorgenommen.
Die Lage der Banden ist jeweils in $[cm^{-1}]$, die Intensität mit ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittelstark, st=stark und S= Schulter angegeben.
Neben dem Strukturbeweis bzw. der Strukturbestätigung kann die IR-Spektroskopie auch zur Klärung sterischer Fragen beitragen. Dazu müssen die Banden der "fingerprint"-Region zuverlässigt interpretiert werden.

3.7.3.1. Die IR-Spektren ausgewählter WITTIG-Salze und Phosphonate

Der 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) und der 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) zeigen einige charakteristische Banden, die man folgendermaßen zuordnen kann:

2990 (st), 2940 (m), 2910 (m)	[P-CH_2]
1480 (m), 1430 (m)	[CH_2,Deformation]
1400 (st)	[P-CH_2 , Deformation]
1250 (st)	[PO , Valenzschwingung]
1040 (st)	[PO Alkyl]
965 (st)	[-CH=CH- , trans]
720 (m)	[CH_2 , Rocking]

Bei den analogen Bis-WITTIG-Salzen, dem 2-Buten-1,4-ylen-bis(triphenyl-phosphoniumbromid) (35) und dem 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(triphenyl-phosphoniumbromid) (38) tauchen folgende Banden auf :

3050 (s), 3010 (m)	[CH-Aromaten]
2900 (m)	[P-CH_2]
1590 (m) , 1490 (st)	[Aromatenbande]
995 (st)	[-CH=CH- , trans]
760 (st), 730 (st)	[Phenyl]
690 (st)	[CH-Aromat]

Die IR-Spektren bestätigen das Vorliegen von trans-Vinylen- bzw. trans-trans-Butadienylen-Einheiten in den Bisphosphonaten 27 und 39 und in den Bis-WITTIG-Salzen 35 und 38. So ist die CH-Wagging Bande für CH=CH- trans bei 965 bzw. 995 cm^{-1} stark ausgeprägt, während die entsprechende Bande für cis-konfigurierte Einheiten bei 730-665 cm^{-1} fehlt.

3.7.3.2. Die IR-Spektren einiger synthetisierter Propenale und der daraus hergestellten Na-α-Hydroxysulfonate

Die folgenden Tabellen 14 und 15 geben die wichtigsten IR-Banden der ein-gesetzten Aldehyde, darunter auch noch nicht beschriebener Verbindungen, wieder. Kennzeichnend für diese Ausgangsverbindungen bei den Polyen-synthesen ist ebenfalls das Vorliegen von trans -CH=CH-Bindungen in den Propenalen (intensive Banden bei 960-980 cm^{-1}). Die CH-Rocking Schwin-gung in -CH=CH-trans wird meist bei 1280-1290 cm^{-1} eingeordnet[125]. Auf Grund von Spektrenvergleichen wurden hier jedoch Banden unterhalb von

Tab. 14 : Die wichtigsten IR-Banden von einigen der dargestellten ungesättigten Aldehyde-Teil 1

Signale	Verbindungen				
	(49) Ph-R	(50) R-Ph-R	(51) Ar-R	(52) R-Ar-R	(54) R-R
CH-Valenz Aromaten	3050 (ss)	3050 (ss)	3050 (ss)	3050 (s)	-
CH in $-OCH_3$	2840 (m) 2810 (m)	2820 (m)	-	-	-
CH-Valenz -CH=CH- trans	2950 (m)	2980(m)	-	-	3020 (s)
CH in -CHO	2735 (m)	2750 (m)	2840 (m) 2760 (s)	2840 (m) 2740 (s)	2840 (m) 2760 (m)
CHO Carbonyl	1670 (st)	1675 (st)	1680 (st)	1670 (st)	1665 (st)
C=C Valenz	1615 (st)	1615 (st)	1625 (m)	1625 (m)	1620 (m)
Aromaten-bande	1495 (st)	1495 (st)	1510 (st)	1530 (st)	-
CH_3 Deformation	1420 (m)	1420 (m)	-	-	-
$C-NO_2$	-	-	1570 (m) 1350 (st)	1355 (st)	-
CH-Rocking -CH=CH- trans	1260 (m) 1225 (st)	1255 (m) 1225 (st)	1250 (ss)	-	1200 (m)
-CH=CH-	1040 (st)	1050 (st)	-	-	1015 (st)
-CH=CH- trans, Wagging	980 (st)	980 (st)	980 (m)	980 (st)	997 (st)
2 H benachb. Aromat	810 (m)	-	-	820 (m)	-
o-substit. Aromat	-	-	720 (st)	-	-
CH-Rocking Aromat	715 (m)	700 (m)	700 (m)	-	-

Ph = 2,5-Dimethoxyphenyl- bzw. 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-

Ar = 2-Nitrophenyl- bzw. 2-Nitro-p-phenylen-

R = -CH=CH-CHO

Tab. 15 : Die wichtigsten IR-Banden von einigen der dargestellten Propenale-Teil 2

Signale	Verbindungen			
	(42) CH_3-T-R	(47) T-R	(48) R-T-R	(53) R-An-R
CH-Valenz Aromaten	3070 (m)	3040 (ss)	3080 (m) 3060 (m)	3080 (s)
CH-Valenz -CH=CH- trans	3035 (m) 2980 (s)	2960 (s)	2980 (s)	3020 (ss)
CH in CHO	2810 (m) 2745 (m) 2715 (m)	2830 (m) 2760 (s) 2730 (s)	2830 (m) 2760 (m)	2850 (ss)
CHO Carbonyl	1675 (st)	1675 (st)	1655 (st)	1660 (m)
C=C Valenz	1620 (st)	1620 (st)	1610 (st)	1625 (st)
Aromaten	-	-	-	1460 (m)
Aromaten-Thiophen	1465 (st)	1430 (st)	1440 (s)	-
CH-Rocking -CH=CH- trans	1240 (st)	1230 (st)	1260 (m) 1230 (st)	-
-CH=CH-	1050 (m)	1050 (st)	1055 (m)	1045 (m) trans 765 (m) cis ?
-CH=CH- trans Wagging	965 (st)	970 (st)	965 (st)	960 (m)
Thienyl- bzw. Thienylen-	-	865 (m)	805 (st)	-
CH-Rocking Aromat	710 (m)	720 (st)	710 (m)	700 (m)

T = 2-Thienyl- bzw. 2,5-Thienylen
An = 9,10-Anthrylen-
R = -CH=CH-CHO

1250 cm^{-1} bei dieser Zuordnung mit einbezogen. Eine Bande unterhalb von 700 cm^{-1}, die eine cis-Vinyleneinheit kennzeichnen würde, fehlt. Die für die CHO-Gruppe typische Valenzschwingungsbanden bei 2700 bis 2850 cm^{-1} treten nicht sehr intensiv in Erscheinung, während die CHO--Carbonylbande erwartungsgemäß sehr ausgeprägt vorliegt. Die Kernsubstituenten $-OCH_3$ und $-NO_2$ sind durch ihre Banden bei 1410-1420 cm^{-1} für die CH_3-Deformations- und ≈1350 cm^{-1} für die NO-Valenzschwingung hinreichend repräsentiert.

Die Bande bei ≈1210 cm^{-1} in thiophenhaltigen Systemen wurde als Thiophenaromatenbande[126] eingeordnet. Die Zuordnung der Bande bei ≈1070 cm^{-1} erfolgte nach P. RIBEREAU[65] und die der Bande bei ~700 cm^{-1} nach K. LUNDE et al.[127].

In den IR-Spektren der Na-α-Hydroxysulfonate aus Aldehyden verschwinden die CHO-Carbonylbanden. Die Signale für Kristallwasser treten bei den entsprechenden Na-α-Hydroxysulfonaten neu auf:

	3200- 3400 (m)	Kristallwasser
ebenso	≈1640 (m)	
	1340- 1360 (m)	für $\left[-SO_2-O-\right]$
	1180- 1200 (st)	
und	1040 (st)	für $\left[C-OH\right]$

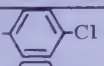
3.7.3.3. Die IR-Spektren einiger ausgewählter Anile

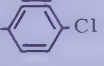
Die als Ausgangsprodukte für die Olefinsynthese nach SIEGRIST[104] benötigten Anile sind bis auf einen Fall bisher nicht beschriebene Verbindungen. Die Spektren wurden in der Tabelle 16 zusammengestellt. Als charakteristische Bande für diese Substanzklasse kommt die >C=N-Streto-Schwingung[123] bei ≈1580 cm^{-1} hinzu. Die Bande bei 1605-1630 cm^{-1} könnte auch als Aromatenbande interpretiert werden. Die literaturbekannte Nichtplanarität der Azomethinsysteme kann durch die Lage der Aryl-N-Signale bei 1170- 1210 cm^{-1}, der "CH-in-plane"-Peaks der Azomethingruppe bei 955-990 cm^{-1} und der "CH-out-of-plane"-Bande bei 855-885 cm^{-1} bestätigt werden[128]. Diese Aussage wird außerdem

Tab. 16 : Die wichtigsten IR-Banden der synthetisierten Anile

Signale	Verbindungen					
	(119) CH_3-B-R	(123) CH_3-P-R	(121) CH_3-T-R	(122) CH_3-T-2-R	(118) R-T-R	(124) R`—R`
-CH_3	2920(ss) 2850(ss) -	2980(m) 2880(ss) 1455(st)	2920(s) 2860(s) 1460(st)	2920(ss) 2850(ss) 1460(m)	2920(ss) 2860(ss) 1465(s)	 1445(st)
-C=C-Valenz						
aromaten- konjugiert	-	-	-	1615(st)	-	-
>C=N- Stretch	*1610(m) 1580(m)	*1630(st) 1585(st)	*1605(st) 1580(m)	 1580(m)	*1605(st) 1580(m)	*1630(st) 1595(st)
Aromaten	1485(st)	1485(st)	1485(s)	1485(st)	1480(st)	1475(st)
CH-Rocking -CH=CH- trans	-	-	-	1240(s)	-	-
Thiophen- bande	-	-	1235(m)	1235(s)	1240(m)	-
Aryl-N= Stretch	1190(m)	1205(st) 1170(m)	1190(st) 1165(m)	1170(m)	1195(st) 1165(st)	1210(st) 1175(m)
Olefin. CH	1080(m)	1090(m)	1090(m)	1090(m)	1065(s)	-
CH in plane in -CH=N-	975(s)	990(m) 975(m)	965(m)	990(st) 955(m)	965(m)	-
CH out of plane in -CH=N-	885(s)	865(m)	860(st)	855(st)	-	-
o-Phenylen CH	825(m)	830(m)	830(st)	830(m)	840(st)	845(st)
2, 5-Thieny- len-	-	-	805(st)	800(m)	820(s)	-
CH-Rocking Aromat	700(ss)	690(m)	700(m)	700(s)	705(m)	700(m)

B = p-Phenylen-
P = 2, 6-Pyridylen-
T = 2, 5-Thienylen-
-2- = Anzahl der CH-Gruppen
* diese Bande kann ebenso als Aromatenbande interpretiert werden

R = -CH=N-  -Cl

R` = -C(=N-  -Cl)-CH_3

durch HMO-Rechnungen. NMR- und Elektronenspektren gestützt. Keine exakte Zuordnung kann für die C-Cl-Signale angegeben werden, da im Bereich von 625-800 cm^{-1} ebenfalls die "out of plane"-Schwingungen der Aromaten-CH und Thiophen-CH erscheinen.

3.7.3.4. Die IR-Spektren der hergestellten Diphenylalkapolyene

Die Reaktionsprodukte der normalen WITTIG-Reaktion fallen als statistisches Gemisch der Stereoisomeren an, während bei der PO-aktivierten Olefinierung mit Phosphonsäureestern (HORNER-Reaktion) nur ein geringer Anteil des cis-Isomeren am olefinischen Produkt erwartet wird. Die von mir gefundene "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion unter Verwendung der Na-α-Hydroxysulfonate aus Aldehyden führt ebenfalls zum trans- bzw. trans-reichen Produkt.

Das äußerst linienreiche Spektrum der trans-Form des 4-Methoxy-4`--nitrostilbens (1) (F.132-34, gaschromatographisch reine trans-Form) zeigt intensive scharfe Signale. Zum Spektrum einer cis-reichen Fraktion der Verbindung 1 ergeben sich im "fingerprint"-Bereich folgende Unterschiede :

Tab. 17 : Gegenüberstellung der IR-Banden des trans-4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) mit denen einer cis-reichen Fraktion der Verbindung 1

Signale	trans-Form	cis-reiche Fraktion	
-CH=CH- Valenz aromatenkonjugiert	1610 (st) 1590 (sst)	1610 (m) 1590 (m)	gleiche Intensität
CH-Rocking in -CH=CH- trans	1250 (st)	1250 (m)	
CH-Deformation in -CH=CH- trans	970 (st) 955 (m)	970 (s) 960 (ss)	
	750 (st)	750 (m)	
CH-Deformation in -CH=CH- cis		720 (st)	
CH-Rocking Aromat	685 (m)	700 (m)	

Aus dem bei der WITTIG-Reaktion erhaltenen statistischen Isomerengemisch wurde die reine trans-Form des substituierten Stilbens 1 durch 6stündiges Kochen in abs. Xylol in Gegenwart einer katalytischen Menge Jod erhalten. Das Spektrum dieser Verbindung erwies sich mit dem des durch Anwendung der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variation" erhaltenen Produktes identisch. Die cis-reiche Fraktion der Verbindung 1 wurde auf Grund ihrer besseren Löslichkeit als ein Teil des Reaktionsproduktes des nach der konventionellen WITTIG-Reaktion hergestellten 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) isoliert. Das Schmelzpunktintervall bestätigt neben der Löslichkeit und der gaschromatographischen sowie spektroskopischen Untersuchung das Vorliegen eines cis-trans-Isomerengemisches.

Das trans-Stilben (10) zeigt ein Spektrum mit äußerst scharfen Signalen. Erst unterhalb von 1000 cm^{-1} treten deutliche Unterschiede zum Spektrum einer cis-reichen Fraktion der Verbindung 10 auf. Um aus den Spektren auf die Konfiguration der Verbindungen schließen zu können, bedarf es mehr eines vergleichenden Studiums der Banden der "fingerprint"-Region als einer exakten Interpretation. Das Spektrum der cis-reichen Fraktion ist sehr viel linienreicher als das des trans-Stilbens (10).

Tab. 18 : Gegenüberstellung der IR-Banden unterhalb von 1400 cm^{-1} für das trans-Stilben (10) und für eine cis-reiche Fraktion der Verbindung 10

Signale	trans-Stilben	cis-reiche Fraktion des Stilbens
CH-Stretch * in -CH=CH- cis	-	1400 (m)
CH out of plane in -CH=CH- trans	990 (m) 965 (st)	960 (s) 935 (st)
Phenyl-	765 (st)	780 (st) 750 (m)
CH-Deformation * in -CH=CH- cis	-	720 (st)
CH-Rocking Aromat	690 (st)	700 (st)

*Zuordnung nach [123]

Tab. 19 : Die wichtigsten IR-Banden der synthetisierten all-trans-Diphenylalkapolyene

Signale	umgelagerte Verbindung B-(-CH=CH-)$_n$-B					
	(10) n = 1	(15) n = 2	(28) n = 3	(68) n = 4	(70) n = 5	(72) n = 6
CH-Valenz Aromaten	3080(s)	3080(ss)	3080(ss)	-	3080(s)	-
CH-Valenz -CH=CH- trans	3010(m)	3010(m)	3010(m)	3005(ss)	3015(m)	3010(ss)
-CH=CH- Valenz arylkonj.	1625(m)	1610(s)	1630(s)	1625(m)	1615(s)	1625(m)
Aromaten-bande	1580(m) 1500(st)	1575(s) 1495(st)	1580(s) 1495(st)	1485(m)	1490(m)	1490(s)
CH-Rocking -CH=CH- trans	1220(s)	1225(s)	-	1260(m)	1260(ss)	1260(s)
-CH=CH-	1075(m)	1080(m)	1080(m)	1075(s)	1080(m)	1080(s)
CH-Wagging -CH=CH- trans	990(m) 965(st)	1000(st)	1010(st)	1005(st)	1010(st)	1010(st)
Phenyl	765(st)	750(st)	760(st)	745(st)	750(st)	750(m)
CH-Rocking Aromat	690(st)	695(st)	700(st)	695(st)	695(st)	695(m)

B = Phenyl-

Das trans-Stilben (10) wurde durch Umlagerung, die cis-reiche Fraktion durch Nutzung der Löslichkeitsunterschiede aus dem Rohprodukt der WITTIG-Reaktion hergestellten Stilbens (10) gewonnen. In der Reihe der Diphenylalkapolyene werden die IR-Spektren mit wachsender olefinischer Kettenlänge immer linienärmer. Die in den Spektren aller Substanzen dieser Verbindungsklasse intensivsten Banden sind die Aromatensignale bei ≈1495 cm^{-1}, die der CH-Wagging-Schwingung für -CH=CH- trans bei ≈1000 cm^{-1}, die Phenyl-Signale bei ≈750 cm^{-1} und die der CH-Rock-Aromatenschwingung bei ≈695 cm^{-1}. Die anderen Banden werden mit wachsender olefinischer Kette meist schwächer. Mit steigender Zahl konjugierter trans-Vinyleneinheiten verschiebt sich die CH-out-of-plane

-Schwingung von 965 cm^{-1} bis auf über 1000 cm^{-1} [129]. Die Spektren α,ω-Diphenylalkapolyene, die cis-konfigurierte Doppelbindungen in der olefinischen Kette enthalten sind komplizierter und linienreicher aufgebaut[127].

3.7.3.5. Die IR-Spektren der dargestellten α,ω-Di-2-thienylalkapolyene

Die den CH-Valenzschwingungen des Thiophenkerns zuzuordnenden Banden bei ≈3070 und ≈3100 cm^{-1} sind bei den in der Tabelle 20-22 erfaßten Verbindungen nur schwach ausgeprägt. Weitere für das Thiophensystem charakteristische Signale[126] liegen in den Bereichen 1425-1435 cm^{-1} und 1205-1220 cm^{-1}. Die Thienylbande bei 860 und die Thienylenbande bei 795 cm^{-1} erscheinen bei den betreffenden Verbindungen als recht intensive Signale. Die trans-Konfiguration der olefinischen Brücken wird durch die Banden bei 3020 cm^{-1}, bei 1225-1290 cm^{-1} und besonders deutlich durch das Signal bei 970 bis 1010 cm^{-1} belegt. Der Peak der CH-Wagging-Schwingung (-CH=CH-, trans) wandert mit wachsender olefinischer Kette in den Bereich kleinerer Wellenlänge.

Die Lage der IR-Banden bei Vorliegen der all-trans- bzw. cis-trans-Form des 1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18) war bereits Gegenstand einer früheren Untersuchung[25]. Die Ergebnisse konnten in der folgenden Tabelle 20 zusammengefaßt werden. Die Aufspaltung des CH-Wagging-Peaks der all-trans-Verbindung bei 990 cm^{-1} in zwei Banden bei 985 und 945 cm^{-1} für cis-Vinyleneinheiten enthaltende Butadienylene fanden später auch H.H. HÖRHOLD et al.[85] für die entsprechenden polymeren Verbindungen. Das IR-Spektrum des nach der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion hergestellten 1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadiens (18) ist identisch mit dem der all-trans-Verbindung 18.

Tab. 20 : Vergleich der IR-Banden des trans-trans- und des cis-trans-1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadiens (18)

Signale	trans-trans-Form	cis-trans-Form	
CH in -CH=CH- trans	3020 (m)	3020 (s)	schwächer
Thiophen Aromatenbande	1425 (m)	1440 (m) 1425 (m)	aufgespalten
CH-Rocking in -CH=CH- trans	1255(st)	1260 (m) 1270 (s) 1245 (s)	aufgespalten
-CH=CH-	1075 (m)	1080 (s) 1065 (s)	aufgespalten
CH-Wagging in -CH=CH- trans	985 (st)	985 (st 980 (m)	aufgespalten
cis in cis-trans	-	950 (st) 935 (st)	

Tab. 21 : Einige charakteristische IR-Banden der dargestellten α,ω-1-2-thienylalkapolyene

Signale	umgelagerte Verbindung T-(-CH = CH-)$_n$-T				
	(18) n = 2	(66) n = 3	(69) n = 4	(71) n = 5	(73) n = 6
CH-Valenz Thiophen	3100(m) 3070 (s)	3100(s)	3100(s)	3100(s)	3100(ss
CH-Valenz -CH=CH- trans	3010(m)	3020(s)	3020(m)	3020(m)	3020(m)
-CH=CH- Valenz thienylkonjugiert	1605(m)	1620(m)	1615(m)	1600(m)	1595(m)
Thiophen-Aromatenbande	1425(m) 1205(m)	1435(m) 1220(m)	1425(m) 1215(s)	1430(st) 1220(s)	1425(m) 1220(ss
CH-Rocking -CH=CH- trans	1255(st)	1245(st)	1235(m)	1270(s)	1260(m)
-CH=CH-	1050(m)	1050(m)	1050(m)	1050(m)	1050(m)
CH-Wagging -CH=CH- trans	985(st)	1000(st)	1010(st)	1010(st)	1010(st)
CH-Rocking Aromat	700(st)	710(st)	705(st)	710(st)	710(st)
Thienyl	855(m)	860(st) 820(st)	860(m) 835(st)	860(st) 850(st)	860(st) 830(m)

T = 2-Thienyl-

7.3.6. Die IR-Spektren einiger ausgewählter Butadienylene

ejenigen Butadienylene, die Substituenten am Benzolsystem enthalten,
igen (Tabelle 22) die für die Substituenten charakteristischen Signale
d das erwartete Substitutionsmuster des Benzolkerns.

e Bande für die asymmetrische Valenzschwingung der NO-Bindung bei
30 cm^{-1} tritt neben dem schwachen Peak bei 1560 cm^{-1} besonders inten-
v in Erscheinung. Die $-OCH_3$-Gruppe wird durch meist schwache Signale
Bereich von 2830-2940 cm^{-1} und durch eine starke Bande bei 1460 cm^{-1}
präsentiert. Durch die deutlich ausgeprägten Peaks bei ≈1500 cm^{-1} und
700 cm^{-1} wird das Aromatensystem angezeigt. Die IR-Spektren bestä-
gen das Vorliegen von zum Aryl- bzw. Heteroarylsystem konjugierten
efinischen Doppelbindungen. So weisen die Spektren Banden bei 3000 bis
20 cm^{-1} für die CH-Valenz-, bei ≈1600 cm^{-1} für die -CH=CH- aroma-
nkonjugierte, bei 1225-1290 cm^{-1} für die CH-Rocking- und bei ≈985 cm^{-1}
r die CH-Wagging-Schwingung auf.

7.3.7. Die IR-Spektren der synthetisierten Azine

e in der Tabelle23 zusammengefaßten IR-Spektren der Azine bestätigen
e Struktur der Verbindungen. Wir finden die bereits bei den anderen
erbindungsklassen erläuterten Banden der CH-Valenzschwingung bei 3050-
80 cm^{-1}, die Aromatensignale bei 1495 cm^{-1} und ≈1585 cm^{-1} für Benzol,
s Phenylsignal bei ≈760 cm^{-1} sowie die 2,5-Thienylenbande bei ≈810
n^{-1}, den Thienylpeak bei 840-860 cm^{-1} und die Bande der Aromaten-CH-
ocking-Schwingung bei 695-720 cm^{-1}. Daneben finden wir die intensiven
gnale der -N=C -Schwingung bei 1605-1625 und die weniger ausgeprägten bei ≈1550 cm^{-1}. Gegenüber den Azomethinen kommt noch die nach
.D. CROSS[123)] zugeordnete Bande der NN-Einfachbindung bei 1045 bis
80 cm^{-1} hinzu. Die Wellenzahlen für die Schwingungen der CH= entsprechen genau denen bei -CH=CH- trans -Doppelbindungen. Aus diesem
rund erscheint mir das der N-N-Schwingung zugeordnete Signal auch etas unsicher. Die Banden der "Azomethin-CH"-Schwingungen liegen bei
0 bis 970 cm^{-1} und bei 835-870 cm^{-1}.

Tab. 22 : Einige charakteristische IR-Banden ausgewählter Butadienylen

Signale	umgelagerte Verbindungen:			
	(65) Ph-4-Ph	(77) Ph-4-T-4-Ph	(75) T-4-Ph-4-T	(78) T-4-T-4-T-4-T
CH-Valenz Aromaten	-	-	3100 (s) 3070 (s)	3075 (s)
CH-Valenz -CH=CH- trans	-	3000 (s)	3020 (s) 3000 (s)	3020 (m)
CH-Valenz in $-OCH_3$	2830 (s)	2900 (s) 2840 (m)	2940 (s) 2840 (m)	-
-CH=CH- Valenz arylkonj.	1600 (m)	1600 (m)	1600 (m)	1605 (m)
Aromaten-bande	1490 (st)	1495 (st)	1495 (st)	-
Thiophen-bande	-	1430 (m)	1410 (st 1215 (st)	1435 (m)
CH_3-Deformation	1460 (st)	1460 (st)	1470 (st)	-
CH-Rocking -CH=CH- trans	1280 (m) 1270 (m) 1225 (st)	1285 (m) 1225 (st)	1290 (st) 1250 (m)	1290 (ss) 1235 (s)
-CH=CH-	1050 (st)	1050 (st)	1050 (st)	1050 (m)
CH-Wagging -CH=CH- trans	995 (st)	985 (st)	985 (st)	980 (st)
Thienyl-	-	-	860 (st)	860 (ss)
2 benach-barte H Aromat	800 (m)	800 (m)	-	-
2,5-Thienylen -	-	-	-	795 (m)
CH-Rocking Aromat	705 (m)	700 (m)	705 (st)	700 (st)

Ph = 2,5-Dimethoxyphenyl- bzw. 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
T = 2-Thienyl- bzw. 2,5-Thienylen-
-4- = -CH=CH-CH=CH-

bei den der Oligomeren. Es sind jedoch alle wichtigen strukturbestätigenden Signale zu finden (Tabelle 24-26). Vergleicht man die Spektren der homologen Polymeren untereinander, so findet man ähnliche Beziehungen wie bei den analogen Oligomeren.

So nimmt genau wie bei den α,ω-Diphenylalkapolyenen bei den analogen Poly(p-phenylenalkapolyenylene) die relative Intensität der Aromatenbande bei $\approx$1500 cm^{-1} mit wachsender konjugierter olefinischer Kette ab. Die Aromaten-CH-Rocking-Bande, die bei den Oligomeren mit Verlängerung der olefinischen Kette abnimmt, verschwindet bei den Polymeren bereits bei einer konjugiert-olefinischen Brücke von 10 C-Atomen ganz.

Die nach dem HORNER-Verfahren (PO-aktivierte Olefinierung) dargestellten Polymeren weisen kräftige Signale für die CHO-Endgruppen auf. Außerdem findet man die für P=O-Schwingungen typische Bande bei $\approx$ 1220 cm^{-1} und die P-CH_2-Strukturen kennzeichnende Bande bei 2920 cm^{-1}. Die Elementaranalysen bestätigen das Vorliegen P-haltiger Endgruppen.

In den IR-Spektren der Polymeren, die nach der WITTIG-Reaktion hergestellt wurden, konnten IR-spektroskopisch nur CHO-Endgruppen nachgewiesen werden. Die Elementaranalysen bestätigen den Befund . Die nach der Umlagerung zu erwartende trans-Konfiguration wird durch die CH--Valenz-Bande bei 3010- 3040 cm^{-1} und durch das CH-Wagging-Signal bei 940 bis 1050 cm^{-1} belegt.

In den Spektren der Poly(2, 5-dimethoxy-p-phenylenalkapolyenylene) (Tabelle 25) finden wir alle die die Konfiguration und Substituenten bestätigenden Banden. Die Zuordnung der Signale erfolgte genau wie bei den IR-Untersuchungen der entsprechenden Oligomeren.

Für die Poly(2, 5-thienylenalkapolyenylene) bieten sich interessante Vergleiche mit den Spektren der Oligomeren an. Die Intensität der Bande nimmt im allgemeinen mit wachsender Kettenlänge ab.

Tabelle 24 : Die wichtigsten IR-Banden der Poly(p-phenylenalkapolyenylene) und des Poly(2,5-furylenvinylens)

Verbindung	Verb. Nr.	CH-Valenz -CH=CH- trans	CHO Carbonyl	-*	Aromaten-bande	CH-Wagging -CH=CH- trans	2 benach-barte H Aromat	Sonstige: a)CH-Rocking Aromat b)2,5-Furylen- c) CH_3
..-B-2-...	116	3015(m)	1620(S)	1595(st)	1495(m)	965(st)	835(st)	700(s)[a]
..-B-4-...	90	-	1660(S)	1625(st)	1500(m)	1040(st) 970(m)	840(m)	700(m)[a]
..-B-6-...	102	3020(m)	1690(m)	1610(m)	1515(st)	1050(m) 1000(st) 960(m)	820(m)	700(S)[a]
..-B-8-...	103	3020(m)	1680(st)	1605(st)	1510(m)	1050(s) 1000(st) 950(S)	840(s)	700(S)[a]
..-B-10-...	104	3030(s)	1680(st)	1610(st)	1515(m)	1050(st) 960(st)	830(S)	-
..-B-12-...	105	3030(s)	1680(st)	1610(m)	1515(m)	1050(st) 975(st)	830(m)	-
..-F-2-...	117	3040(S)	-	1600(m)	1490(st)	1020(st) 940(st)	-	780(st)[b]
..-B-CH=C-CH=CH-... CH_3	92	3010(m)	1660(S)	1610(S)	1515(st)	1025(m)	825(st)	690(s)[a] 2920(m)[c] 2860(m)[c] 1440(m)[c] 1360(m)[c]

B = p-Phenylen
F = 2,5-Furylen
-2- usw. = Anzahl der CH-Gruppen

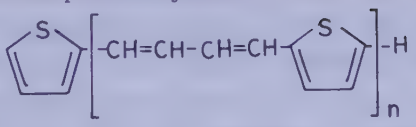
*die Zuordnung als Aromatenbande oder als -CH=CH-Valenz(aromatenkonjugiert) ist nicht eindeutig zu treffen

Tabelle 25 : Die charakteristischen IR-Banden der synthetisierten Polymeren, die 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-Systeme enthalten

Verbindungen	Verb. Nr.	$-OCH_3$ bzw. $-CH_3$	CHO Carbonyl	-CH=CH- aromaten-konjugiert	Aromaten	-CH=CH-	isoliertes H in Aromat	Sonstige: a)Aryl H b)Thiophen
...-Ph-4-.....	91	2920(s) 2830(s) 1460(m) 1350(m)	1660(S)	1620(st)	1500(st)	1045(st) 965(m)	85o(m)	3050(S)[a]
...-Ph-6-.....	106	2940(m) 2840(s) 1470(st) 1370(s)	1670(S)	1615(m)	1500(st)	1050(st) 1000(st) 970(S)	880(m)	3040(s)[a]
...-Ph-8-.....	108	2930(m) 2830(S) 1470(st)	1680(s)	1610(s)	1500(st)	1045(st) 1000(m)	880(s)	-
...-Ph-10-....	109	2930(m) 2830(s) 1470(st)	1680(st)	1615(st)	1500(st)	1040(st) 980(S)	870(m)	-
...-Ph-12-....	110	2940(m) 284o(s) 1470(m)	1690(st)	1620(st)	1505(st)	1045(st) 980(s)	850(s)	-
..-Ph-4-B-4-...	96	2920(S) 2820(ss) 1460(S)	1660(S)	1625(m)	1490(m)	1040(st) 980(st)	850(s)	-
..-Ph-4-T-4-...	99	2920(ss) 2820(ss) 1460(m)	1660(S)	-	1580(m) 1490(m)	1040(st) 975(st)	850(m)	1400(m)[b] 1205(st)[b]

Ph = 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
T = 2,5- Thienylen-
B = p-Phenylen-
-4- usw. = Anzahl der CH-Gruppen

ie man am Beispiel des Systems :



mit n = 1, 2, 3, ≈10

erbindung (18), (125), (78) und (23)) sehen kann, nehmen die Intensitäten r Banden generell ab. Manche Signale verschwinden mit wachsendem n nzlich. Die Banden werden breiter und weisen eine geringere Feinrukturierung auf. Übereinstimmend mit den Beobachtungen an Vinylenen[62] rschwindet die CH-Valenz Aromaten-Schwingung bei 3100 cm^{-1}, ihrend die Bande bei 3060 cm^{-1} auch beim Polymeren mit vergleichbarer tensität zu finden ist. Bei der oligomeren Verbindung 78 tritt die Bande i 3100 cm^{-1} mit ursprünglich mittlerer Intensität nur noch als Schulter f und fehlt schließlich beim Polymeren 23 ganz. Die Thiophen-Aromatenande bei ≈1430 cm^{-1} verschiebt sich mit wachsender Zahl n bei gleichitig abnehmender Intensität von 1410 cm^{-1} stufenweise auf 1440 cm^{-1}. ich das Signal für CH-Rocking in -CH=CH- trans bei ≈1250 cm^{-1} nimmt s zu einer breiten mittelstarken Bande ab. Die Intensität der Thienylnde bei 860 cm^{-1} nimmt mit wachsendem n bis zur Verbindung 78 ab d fehlt im Polymerenspektrum. Dagegen steigt die Intensität der Thienyn-Bande bei 800 cm^{-1} in dieser Reihe sogar etwas an. Das Vorliegen n trans-konfigurierten Doppelbindungen wird durch die Signale bei 20, bei 940-990 cm^{-1} bestätigt.

ie Spektren der homologen 2,5-Thienylenpolymeren zeigen die erwartete nahme der relativen Intensität der Thiophenbande bei 1230 cm^{-1} und 10-1450 cm^{-1} mit steigender Zahl olefinischer C-Atome. Entsprechend mmt die relative Intensität der >C=C< -Valenzbande bei 1610-1630 cm^{-1} it steigender Zahl n zu. Die Spektren bestätigen die Konfiguration und ruktur der Polymeren.

as Spektrum des Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (23) , das ich der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variation" der WITTIG-Reaktion herge-

stellt wurde, zeigt die gleichen Banden in sehr ähnlicher Intensitätsverteilung wie das Spektrum des nach WITTIG hergestellten und umgelagerten Produktes 23 . Die nach der HORNER-Reaktion (PO-aktivierte Olefinierung) dargestellten Polymeren (100, 101, 111 und 112) enthalten in ihren IR-Spektren die für die P=O -Schwingung typische Bande bei ≈1220 cm^{-1} und das auf ein P-CH_2 -Strukturelement hinweisende Signal bei 2920 cm^{-1}. Neben diesem Endgruppensignal finden außerdem die Carbonylbande bei ≈1670 cm^{-1} recht ausgeprägt.

Die N-haltigen Polymeren, das Poly(2,6-pyridindiylvinylen (126), das Poly(p-phenylennitrilo-1,2-äthandiylidennitril) (114) und das Poly(methinhydrazindiylidenmethin) (115), liefern im IR-Bereich Banden, die nur schwer zuzuordnen sind. Da die Bereiche der -CH=CH- Valenzschwingung, der Aromatenschwingung und der -C=N- Schwingung sich überschneiden lassen sich eindeutige Zuordnungen bei diesen gröber strukturierten Banden nicht treffen. Die Signale des Polymeren 114 bei 1180, 950 und 830 cm^{-1} deuten auf ein nicht planares System hin[128].

Tabelle 27 : Vorschlag der Zuordnung der IR-Banden einiger N-haltiger Polymerer

Signale	Verbindungen		
	(126) ..-Py-CH=CH-..	(114) ..-B-N=CH-CH=N-..	(115) ..-CH=N-N=CH-..
-CH=CH-Valenz aromatenkonj.	1630(st)	1610(m)	-
Aromatenbande	1600(st) 1450(m)	1510(m)	-
-CH=CH-	1040(s) 980(m)	1020(m)	-
-C=N-	1490(s)	-	1655(m)
Aryl-N	-	1180(s)	-
CH in plane in -CH=N-	-	950(s)	950(S)
CH out of plane in -CH=N-	870(s)	830(m)	-

Py = 2,6-Pyridylen-
B = p-Phenylen-

Tabelle 26 : Einige der charakteristischen Banden der dargestellten Poly(2,5-thienylenalkapolyenylene)

Verbindungen	Verb. Nr.	CH-Valenz -CH=CH- trans	CHO Carbonyl	-CH=CH- Valenz aromatenkonj.	Thiophen Aromaten- bande	-CH=CH-	-CH=CH- CH-Wagging trans	Sonstige : a) CH-Thiophen b)2,5-Thienylen c)CH-Rocking Thiophen
..-T-2-.....	22	3020(ss)	-	1630(st)	1410(m) 1230(m)	1040(m)	935(st)	3060(ss) a) 800(m) b) 700(s) c)
..-T-4-.....	23	3020(ss)	1670(m)	1610(m)	1440(st) 1230(m)	1040(m)	940(m)	3060(ss) a) 800(st) b) 700(s) c)
..-T-6-.....	100	3020(m)	1660(m)	1610(st)	1440(m) 1230(s)	1050(st)	990(m) 950(m)	800(m) b) 700(s) c)
..-T-8-.....	101	3020(ss)	1660(st)	1610(st)	1440(st) 1240(S)	1050(st)	990(m) 950(m)	800(m) b) 700(s) c)
..-T-10-....	111	-	1670(st)	1615(st)	1450(st)	1050(st)	960(m)	3080(S) a) 805(m) c)
..-T-12-....	112	-	1675(st)	1615(st)	1450(st) 1230(m)	1050(st)	970(m)	3080(ss) a) 810(m) c)

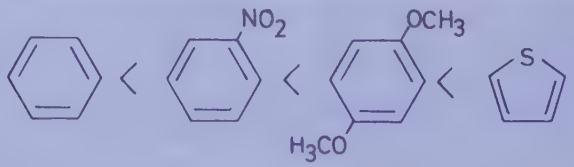
T = 2,5-Thienylen-
-2- usw. = Anzahl der CH-Gruppen

3.7.4. Die Elektronenspektren

Die Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich sollten der Klärung der Stereochemie der durch WITTIG-Reaktion oder die PO-aktivierte Olefinierung dargestellten Verbindungen dienen. Der Zusammenhang zwischen der Größe des konjugierten Systems und der Lage der Absorptionsmaxima sollte geklärt werden. Außerdem galt es zu untersuchen, welche Beziehung zwischen der Energie des optischen Überganges und der elektrischen Anregungsenergie besteht. Als Lösungsmittel für alle löslichen Substanzen wurde DMF und vergleichsweise auch KBr, für die in allen herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslichen Polymeren nur KBr verwendet. Dazu wurden die Substanzen wie in der IR-Spektroskopie üblich mit KBr zu Presslingen geformt und deren Elektronenspektrum aufgenommen.

3.7.4.1. Die Elektronenspektren einiger synthetisierter Propenale

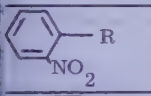
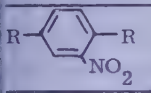
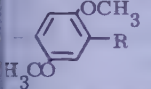
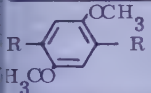
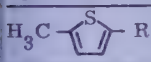
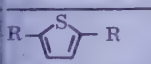
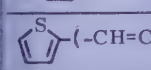
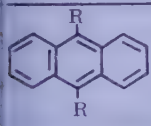
Die Tabelle 28 enthält die Hauptabsorptionsmaxima und die dazugehörigen $\log\varepsilon$-Werte der synthetisierten ungesättigten Aldehyde. Erwartungsgemäß wächst innerhalb einer homologen Reihe mit der Größe des konjugierten Systems die Wellenlänge der Hauptabsorption. So steigt der λ_{max}-Wert in der Reihe der Arylcarbaldehyde, Arylpropenale, Arylendipropenale an. Die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von analogen Aldehyden erfolgt in derartiger Reihe der aromatischen Systeme :



3.7.4.2. Die Elektronenspektren der dargestellten Anile

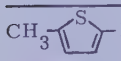
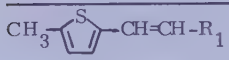
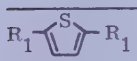
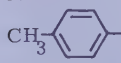
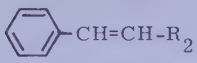
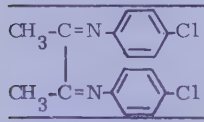
Auch bei den Anilen finden wir eine Zunahme der Wellenlänge und der Intensität der Hauptabsorption mit wachsendem π-Elektronensystem. In

Tab. 28 : Gemessene λ_{max}- und Extinktionswerte einiger Propenale, aufgenommen in DMF ; R = -CH=CH-CHO

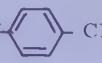
Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert [nm]	log ε
	51	297	3,54
	52	309 282	4,32 4,32
	49	360 285	3,74 4,04
	50	412 321	4,13 4,34
	42	332	nicht bestimmt
	48	351	4,16
	58	360	nicht bestimmt
	53	423	3,52
R—R	54	325 299	3,23 3,65

der Reihe der Anile , die das Thiophensystem enthalten, erhöht jede Vinylen- bzw. Azomethin-Gruppe die Absorptionswellenlänge um etwa 20 nm. Analoge Verbindungen mit Benzol-, Pyridin- oder Thiophensy - temen als aromatischen Baustein in den Anilen zeigen in der Reihenfolge: Benzol-Pyridin-Thiophen eine Abnahme der Energie des optischen Über ganges.

Tab. 29 : λ_{max}- und logε -Werte der hergestellten Anile, aufgenommen in DMF

Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert [nm]	log ε
	121	336	4,10
	122	357	4,55
	118	382	4,55
	119	317 (S) 275	4,10 4,26
	60	318 273	4,26 4,26
	123	322(S) 292	4,00 4,09
	124	334 257	3,64 3,64

S = Schulter

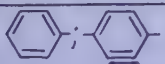
R_1 = -CH=N-  -Cl

R_2 = -CH=N-

Vergleichen wir die Meßwerte der Schiffschen Basen mit denen der analogen bzw. vergleichbaren Vinylene (Tab. 30), so zeigt sich, daß die Absorptionsbanden der Azomethine bei kleineren Wellenlängen und mit geringerer Intensität erscheinen. Erklärt wird dieser Effekt durch die Nichtplanarität des Systems. Zahlreiche Veröffentlichungen[128),130-1] die auf Berechnungen nach dem HMO-Modell, auf Daten der Elektronen- IR- und NMR-Spektren aufbauen, bestätigen das Vorliegen einer stabilen nichtplanaren Konfiguration.

Tab. 30: Vergleich der λ_{max}- und log ε -Werte von Azomethinen mit denen der vergleichbaren Vinylene bzw. Butadienylene; Aufnahme der Spektren in DMF

Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert [nm]	log ε
B-CH=CH-B	10	295,5	4,46
CH_3-B-R_1	119	275	4,26
B-CH=CH-CH=CH-B	15	332	4,75
B-CH=CH-CH=N-B	60	318	4,26
B-CH=CH-T-CH=CH-B	-	391	4,72
R_1-T-R_1	118	382	4,58

B = 

T =

R_1 = -CH=N- -Cl

3.7.4.3. Die Elektronenspektren der α,ω-Diphenylalkapolyene und α,ω-Di-2-thienylalkapolyene

Den Elektronenspektren der Diarylalkapolyene (Tab. 31) kann man entnehmen, daß sich mit wachsender Zahl der konjugierten Doppelbindungen die Wellenlänge der Hauptabsorption bathochrom bis in den sichtbaren Bereich verschiebt. Je trans-Vinyleneinheit nimmt die Absorptionswellenlänge bei den Diphenylalkapolyenen um 21 nm und bei den Di-2-thienylalkapolyenen um 20 nm zu. Die deutliche Abnahme dieser Differenz bei der Vergrößerung des Systems von 5 auf 6 Vinyleneinheiten deutet bereits ein Konvergenzverhalten an. Die Intensität der Banden steigt mit der Größe des konjugierten π-Elektronensystems an. Die 2-Thienylgruppe zeigt gegenüber der Phenylgruppe einen deutlichen hypsochromen und einen hyperchromen Effekt. Erwartungsgemäß verliert mit wachsender

Tab. 31 : Die Hauptabsorptionsmaxima der hergestellten Diphenylalkapolyene bzw. Di-2-thienylalkapolyene, aufgenommen in DMF ; das Hauptmaximum wurde unterstrichen, in Klammern Werte in KBr

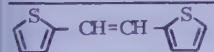
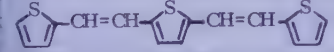
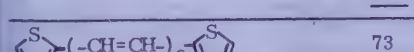
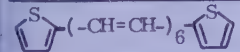
Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert [nm]	log ε
B-(-CH=CH-)$_2$-B	15	318/<u>332</u>/350 (335)	4,04/4,75/4,58
B-(-CH=CH-)$_3$-B	28	342/<u>358</u>/377 (340/380/405)	4,57/4,79/4,46
B-(-CH=CH-)$_4$-B	68	361/<u>379</u>/402 (365/380/405)	4,81/4,88/4,72
B-(-CH=CH-)$_5$-B	70	361/379/<u>400</u>/424 (345/400/430)	4,15/4,41/4,91/4
B-(-CH=CH-)$_6$-B	72	377/397/<u>418</u>/445 (380/420/445)	4,54/4,79/4,96/4
T-(-CH=CH-)$_2$-T	18	348/<u>363</u>/380 (350/400)	4,53/4,63/4,50
T-(-CH=CH-)$_3$-T	66	364/<u>383</u>/405 (365/390/410)	4,61/4,77/4,70
T-(-CH=CH-)$_4$-T	69	382/<u>403</u>/428 (382/405/432)	4,75/4,93/4,88
T-(-CH=CH-)$_5$-T	71	399/<u>420</u>/448 (425/490)	4,85/5,05/5,03
T-(-CH=CH-)$_6$-T	73	412/<u>436</u>/463 (395/440/470)	5,20/5,38/5,32
CH_3-T-(-CH=CH-)$_2$-T-CH_3	44	355/<u>372</u>/392 (358/375/390)	4,52/4,66/4,54
CH_3-B-(-CH=CH-)$_2$-B-CH_3	64	<u>318</u>/<u>338</u>/357(S) (310/325/343)	4,50/4,50/4,25

B = Phenyl- bzw. p-Phenylen-
T = 2-Thienyl- bzw. 2,5-Thienylen-

olefinischer Kette das Arylsystem an Einfluß. So unterscheiden sich die λ_{max}-Werte der Analogen zunächst um 34 nm. Die Differenz sinkt mit der wachsenden ungesättigten Kette stufenweise auf 18 nm ab. Eine Methylsubstitution an den aromatischen Systemen (Verb. 44 und 64) erhöht den λ_{max}-Wert nur geringfügig.

Das Thiophen kann als cisoide Butadieneinheit aufgefaßt werden. So absorbieren z.B. das 1,12-Di-2-thienyl-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen (73) und das 1,8-Di-2-thienyl-1,3,5,7-octatetraen (69) bei etwa der gleichen Wellenlänge wie das 2,5-Bis(4-thien-2-yl-1,3-butadien-1-yl)-thiophen (125)[25] mit 440 nm und das 2,5-Bis(2-thienylvinyl)-thiophen[62] mit 412 nm.

Tab. 32: Vergleich der Absorptionsmaxima einiger Alkapolyene

Verbindung	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert [nm]
 [62]	-	343
CH_3-(-CH=CH-)$_5$-CH_3 [124]	-	342
 [62]	-	412
CH_3-(-CH=CH-)$_8$-CH_3 [124]	-	411
	69	405
	125	440
	73	436

Der Lösungsmitteleffekt beim Vergleich der spektroskopischen Daten dieser "isoelektronischen" Syyteme wurde vernachlässigt.

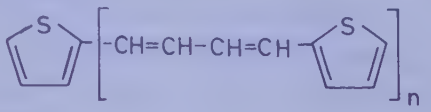
Wie bereits in meiner Diplomarbeit[25] untersucht wurde, äußert sich beim 1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18) das Vorliegen der cis-trans-Form gegenüber der all-trans-Form in einer Änderung der Symmetrie der drei

Hauptabsorptionsbanden. Beim 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15) dagegen tritt bei der cis-trans- und bei der cis-cis-Form eine breite konturlose Bande, die gegenüber dem Spektrum der trans-trans-Verbindung hypsochrom verschoben ist, auf. Das in DMF aufgenommene Spektrum der trans-trans-Verbindung 15 zeigt die gleiche Struktur wie das in n-Hexan angefertigte[133]. Nach den Untersuchungen von S. MISUMI et al.[64] absorbieren die all-trans-α,ω-Diphenylalkapolyene mit wachsender olefinischer Kette stets bei größerer Wellenlänge mit höherer Intensität. Die Zuordnungen sind teilweise recht schwierig und eine Klärung der sterischen Verhältnisse mit Hilfe der Elektronenspektren setzt die Interpretation der Feinstruktur der Absorptionskurve voraus.

3.7.4.4. Die Elektronenspektren einiger oligomerer Alkapolyene

Die Elektronenspektren der Butadienylene, die mehrere aromatische Systeme enthalten wurden in DMF und vergleichsweise in KBr aufgenommen (Tab. 33). Dadurch ergibt sich eine direkte Vergleichsmöglichkeit mit den in KBr aufgenommenen Polymerenspektren. Die Lage der Hauptabsorptionsmaxima stimmt bei Absorptionsmessungen in den so verschiedenen Lösungsmitteln DMF und KBr recht gut überein. Ein prinzipiellen Gang der Verschiebung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist nicht erkennbar. Die einfachere Struktur der KBr-Spektren läßt durch die Aufnahme aus einer festen Lösung erklären.

In beiden Lösungsmitteln nimmt innerhalb einer homologen Reihe mit wachsendem π-Elektronensystem die Wellenlänge der Hauptabsorptionsbande zu. Zusammen mit den in meiner Diplomarbeit[25] dargestellten Verbindungen ergeben sich die in Tab. 33 gezeigten Zusammenhänge. Die durch vier Verbindungen repräsentierte Reihe der Butadienylene, die nur Thiophensysteme enthalten:



n = 1,2,3,≈10

läßt das Konvergenzverhalten durch die λ_{max}-Werte von 363, 440, 482 und 510 nm für n=1, 2, 3 und ≈10 deutlich erkennen. Für die analogen Vinylene existieren Reihen mit größerer Anzahl von Belegsubstanzen[122]. In diesen Fällen ist die Konvergenz der λ_{max}-Werte deutlich erkennbar (Kapitel 3.8.1.).

Tab. 33 : Die gemessenen λ_{max}- und log ε -Werte für einige oligomere Butadienylene sowie für das 4-Methoxy-4'-nitrostilben (1) ; aufgenommen in DMF, in Klammern in KBr gemessene Werte

Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert [nm]	log ε
T-4-T-4-T-4-T	78	460/482/510(S) (462/480)	4,54/4,62/4,43
T-4-T-4-T[25]	125	418(S)/440/467 (415)	4,65/4,72/4,69
T-4-T	18	348/363/380 (350/370/400)	4,53/4,63/4,50
T-4-Ph-4-T	75	432/451(S) (425)	4,84/4,79
Ph-4-T-4-Ph	77	421(S)/441/466 (422 /440/470)	4,72/4,85/4,73
CH_3-T-4-T-4-T-CH_3[25]	-	425(S)/448/477 (415/440/470)	4,66/4,78/4,66
Ph-4-Ph	65	312/373 (358)	4,25/4,57
$(B)_3\overset{+}{P}$-CH_2-T-4-T-CH_2-$\overset{+}{P}(B)_3$ $2Br^-$	41	363(S)/382/404	4,24/4,31/4,23
O_2N-B-2-B-OCH_3	1	383	4,28

T = 2-Thienyl- bzw. 2,5-Thienylen-
Ph = 2,5-Dimethoxyphenyl- bzw. 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
B = Phenyl- bzw. p-Phenylen-
-4- usw. = Anzahl der CH-Gruppen

Bei Alkapolyenen, die Aromaten- bzw. Heteroaromatensysteme enthalten, steigt der λ_{max}-Wert analoger Verbindungen in folgender Beziehung zum Aromaten- bzw. Heteroaromatensystem :

Benzol < 2,5-Dimethoxybenzol < Thiophen

So zeigt ein Vergleich der in DMF gemessenen Absorptionsmaxima verschiedener Alkapolyene mit drei Aromaten- bzw. Heteroaromatensystemen den in Tabelle 34 dargestellten Verlauf.

Tab. 34 : Vergleich der λ_{max}- und log ε -Werte einiger analoger Butadienylene

Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert [nm]	log ε
B-4-B-4-B[25)]	-	389	4,99
T-4-B-4-B[25)]	120	398	4,91
T-4-B-4-T[25)]	127	407	4,94
B-4-T-4-B[25)]	128	424	4,85
T-4-Ph-4-T	75	432	4,84
T-4-T-4-T	125	440	4,72
Ph-4-T-4-Ph	77	441	4,85
CH_3-T-4-T-4-T-CH_3[25)]	-	448	4,78

B = Phenyl- bzw. p-Phenylen-
T = 2-Thienyl- bzw. 2,5-Thienylen-
Ph = 2,5-Dimethoxyphenyl- bzw. 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
-4- = -CH=CH-CH=CH-

Es fallen dabei zwei "Unregelmäßigkeiten" auf, die durch die chemische Struktur allein nicht erklärt werden können. Offenbar spielen hier elektronische Vorgänge eine Rolle, die die Anregungsenergie des optischen Überganges neben der chemischen Großstruktur mitbestimmen. So erscheint die Reihenfolge der λ_{max}-Werte bei den Verbindungen 75 und

'7 sowie 127 und 128 vertauscht.Die Verbindung 120 (gleiche Summenormel wie 128) läßt sich dagegen an der erwarteten Stelle einordnen.

nfolge eines elektronenziehenden und eines elektronendonatierenden ubstituenten absorbiert das zur Klärung sterischer Fragen herangezogene -Methoxy-4`-nitrostilben (1) bereits bei 383nm gegenüber dem unsubstiuierten Stilben (10) bei 296 nm.

.7.4.5. Die Elektronenspektren der dargestellten Azine

)ie Azine zeigen ein verhältnismäßig gering strukturiertes Spektrum.)as Thiophensystem bewirkt auch hier gegenüber dem Benzolsystem eine athochrome Verschiebung. Genau wie bei den analogen Butadienylenen Kapitel 3.7.4.4.) scheint die Reihenfolge der Absorptionswellenlängen er Azine 85 und 88 vertauscht. Das deutet auf eine grundsätzliche elekronische Wechselwirkung in Abhängigkeit von der chemischen Großstrukur hin.

'ab. 35 : Die in DMF gemessenen λ_{max}- und logϵ-Werte der synthetisierenen Azine;in Klammern in KBr bestimmte Werte

Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert nm	log ϵ
B-az-B	79	302/312	4,52/4,47
'-az-T	80	344	4,46
'-CH=$\overset{+}{N}$-$\overset{+}{N}$=CH-T H H SO_4^{2-}	81	347 (350)	4,14
B-az-B-az-B	83	353(S)/341 (335)	- /4,79
B-az-T-az-B	85	340/352/410/422(S) (370)	4,25/4,29/4,40/4,39
'-az-B-az-T	88	366 (370)	4,70
'-az-T-az-T	89	369/420(S)/438 (420)	4,42/4,51/4,52

B = Phenyl- bzw. p-Phenylen- -az- = -CH=N-N=CH-
T = 2-Thienyl- bzw. 2,5-Thienylen-

Der Vergleich der λ_{max}-Werte der Azine mit denen der analogen Butadienylene zeigt eine deutliche hypsochrome Verschiebung und einen ausgeprägten hypochromen Effekt. Durch eine infolge Verdrillung um die N-N-Achse gestörte Konjugation könnten diese Beobachtungen erklärt werden.

3.7.4.6. Die in KBr aufgenommenen Elektronenspektren der hergestellten polymeren Verbindungen

Die Polymeren wurden als KBr-Presslinge auf ihre Absorption im sichtbaren Bereich untersucht. Manche der Verbindungen zeigen zunächst kein Absorptionsmaximum sondern eine kontinuierliche Abnahme der Absorption. Erst bei wiederholtem Versuch mit veränderten Konzentrationen wird wird ein Absorptionsmaximum erkennbar. Die Kurve verläuft meist recht breit.

Die von HÖRHOLD et al.[85] angewandte Aufnahmemethode der diffusen Reflexion mit MgO als Weißstandart führt jedoch auch zu keinen wesentlich besseren Spektren. Auffallend ist, daß die in flüssigen Lösungsmitteln aufgenommenen Spektren oligomerer Verbindungen eine deutliche Konvergenz der λ_{max}-Werte zeigen, während die gleichen Verbindungen bis hin zum Polymeren Reflexionsspektren liefern deren Absorptionswerte eine Konvergenz zwar belegen[85),134)], den Grenzwert aber nicht eindeutig erreichen.

Die von mir nach der WITTIG-Reaktion hergestellten Polymern wurden vor Aufnahme der Spektren durch 8stündiges Kochen in abs. Xylol in Gegenwart einer katalytischen Jodmenge umgelagert. Dadurch wächst die Wellenlänge der Hauptabsorption gegenüber dem Ausgangsprodukt. Beim Poly(2,5-thienylenvinylen) (22) erhöht sich der λ_{max}-Wert von 520 auf 550 nm und beim Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (23) von 450 auf 510 nm. Allerdings läßt sich nicht eindeutig feststellen ob alle Vinyleneinheiten in der trans-Form vorliegen. Das Produkt ist nach der Umlagerung jodfrei[62]. Die für Polyene geltende Regel, daß das Haupt-

absorptionsmaximum einen Wert von 550 nm nicht übersteigen darf[135], wird bei den Poly(2,5-thienylenalkapolyenylenen) eingeschränkt (Tab.36). Erwartungsgemäß zeigen die λ_{max}-Werte in einer homologen Reihe der Polymeren mit wachsender olefinischer Kette eine bathochrome Verschiebung Tab.36 und 37). Bei einer Verlängerung der olefinischen Kette über die Octatetraenylene hinaus stagniert der λ_{max}-Wert oder fällt sogar etwas ab. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß für die Polymeren mit längerer als der Vinylen-Einheit nicht eindeutig feststeht, ob bereits der Maximalwert der Absorptionswellenlänge erreicht wurde. Methylsubstitution in der olefinischen Kette (Verbindung 92) führt zu einem mit dem der unsubstituierten Verbindung 90 vergleichbaren Absorptions-

Wir können jedoch bei der erwarteten Molekülgröße von etwa 10 Aromaten- bzw. Heteroaromateneinheiten nach den Erfahrungen bei Poly(arylenvinylenen)[122),137)] bzw. Poly(heteroarylenvinylenen)[122)] davon ausgehen, daß der Konvergenzwert praktisch eingestellt wurde.

maximum. Die analogen polymeren Azomethine weisen einen hypsochrom verschobenen λ_{max}-Wert auf[1)].

Die verschiedenen Aromatensysteme führen zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption in der genannten Reihenfolge :

Benzol < 2,5-Dimethoxybenzol < Furan < Thiophen

Das Poly(2,5-furylenvinylen) (117) , das dieser Einordnung zu Grunde gelegt wurde, wurde durch die Anilsynthese nach SIEGRIST hergestellt.

Tab. 36 : Die Absorptionsmaxima der Phenylenpolymeren(im Bedarfsfa umgelagert) ; aufgenommen in KBr

Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert [nm]
...-B-CH=CH-.....	116	410
...-B-(-CH=CH-)$_2$-.....	90	455
...-B-(-CH=CH-)$_3$-.....	102	470
...-B-(-CH=CH-)$_4$-.....	103	465
...-B-(-CH=CH-)$_5$-.....	104	505
...-B-(-CH=CH-)$_6$-.....	105	480
...-B-CH=CH-C(CH$_3$)=CH-....	92	445
...-Ph-CH=CH-.....[1)]	-	472
...-Ph-(-CH=CH-)$_2$-.....	91	500
...-Ph-(-CH=CH-)$_3$-.....	106	540
...-Ph-(-CH=CH-)$_4$-.....	108	(450)*
...-Ph-(-CH=CH-)$_5$-.....	109	in KBr nicht messbar
...-Ph-(-CH=CH-)$_6$-.....	110	in KBr nicht messbar
...-Ph-(-CH=CH-)$_2$-B-(-CH=CH-)$_2$-..	96	455
...-Ph-(-CH=CH-)$_2$-T-(-CH=CH-)$_2$-...	99	500
...-B-(-CH=CH-)$_2$-T-(-CH=CH-)$_2$-...[136)]	-	475

B = p-Phenylen-
Ph = 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
T = 2,5-Thienylen-

*nur sehr undeutlich ausgeprägtes Maximum

Tab. 37 : Die Absorptionsmaxima der Poly(2,5-thienylen-all-trans-alka-)olyenylene), des Poly(2,5-furylenvinylens) und der N-haltigen Polymeren 15 und 114

Kurzformel	Verb. Nr.	λ_{max}-Wert nm
..-T-CH=CH-.....	22	550
..-T-(-CH=CH-)$_2$-....	23	510
..-T-(-CH=CH-)$_3$-....	100	560
..-T-(-CH=CH-)$_4$-....	101	600
..-T-(-CH=CH-)$_5$-....	111	550
..-T-(-CH=CH-)$_6$-....	112	560
..-F-CH=CH-.....	117	480
..-B-N=CH-CH=N-....	114	410/460*
..-CH=N-N=CH-.....	115	425/480*

ler λ_{max} Wert mit dem intensiveren Signal wurde unterstrichen
T = 2,5-Thienylen-
F = 2,5-Furylen-
B = p-Phenylen-

3.8. Spezieller Teil-
Die HMO-Berechnungen

3.8.1. Die Korrelation der errechneten Energie des optischen Über-ganges und der gemessenen Wellenzahlen $1/\lambda_{max}$

Empirische und theoretische Ansätze zur Berechnung der Wellenlänge der Hauptabsorption konjugierter Systeme gibt es mehrere. So ist bekannt, daß bei Alkapolyenen mit wachsendem konjugierten π-Elektronensysten eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima eintritt. Die Differenz der einzelnen λ_{max}-Werte wird immer kleiner und λ_{max} über steigt einen Grenzwert von ≈550 nm nicht [135),138-140)].

Die Grenzen der Anwendung des KUHN'schen Wurzelgesetzes

$$\lambda_{max} = a\sqrt{n} + b$$

a,b = konst. ; n Anzahl der Aromateneinheiten

auf Systeme

$$H\text{-}Ar\text{-}\left[\text{-}(\text{-}CH{=}CH\text{-})_m\text{-}Ar\right]_n^{-}H$$

liegt je nach Aromatenbaustein bei $n \leq 4$. Die zunächst anwendbare Beziehung $\lambda_{max} = f(\sqrt{n})$ gilt dann nicht mehr[122)].

Neuere Veröffentlichungen zeigen, daß die für all-trans-Alkapolyene geltende Beziehung $\lambda_{max} \sim n^{0,5}$ [141-42)] für andere Verbindungsklassen modifiziert werden muß. 2,2'-Dinaphthylalkapolyene, Di(2-phenanthryl)-alkapolyene zeigen eine Proportionalität von λ_{max} gegenüber $n^{0,7}$ bzw. $n^{0,6}$ [143),144)]. Dabei wird der Unterschied der Steigungen der Kurven als Endgruppeneffekt deutlich. Allen Polyenen gemeinsam ist, daß mit wachsendem π-Elektronensystem der λ_{max}-Wert steigt, die Steigerungsrate jedoch abnimmt und Konvergenz auftritt. Die Kurve zeigt also bei hohen n-Werten einen asymptotischen Verlauf. Diese Darstellung wird der Realität gerechter als die Annahme eines Knickpunktes in einer linearen Abhängigkeit.

Regeln zur Berechnung der Hauptabsorptionswellenlängen bestimmter

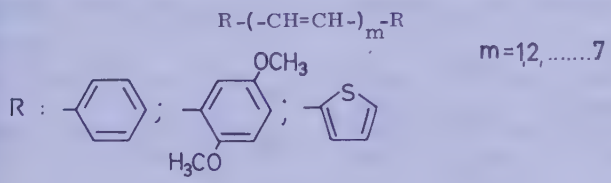
Substanzklassen wurden zuerst von WOODWARD[145] aufgestellt und später von FIESER und SCOTT erweitert. Für einen sehr beschränkten Kreis von Verbindungen läßt sich nach diesem semiempirischen Verfahren der π,π^*-Übergang mit hinreichender Genauigkeit berechnen.

Die HÜCKEL`sche Theorie, die in den 30iger Jahren entwickelt wurde[146], ist neben der VB-(Valence Bond-) Methode eine Näherungsmethode zur Berechnung der MO`s (Molecular Orbitals). Das VB-Verfahren geht von einer Austausch-Wechselwirkung der Valenzelektronen unter Wahrung der Individualität der Atomorbitale im Molekül aus. Seine Anschaulichkeit beruht auf der Formulierung von Grenzstrukturen der Elektronenverteilung. Dagegen vernachlässigt die HÜCKEL`sche Theorie die interelektronischen Wechselwirkungen und entspricht der linearen Kombination der Atomorbitale (AO`s) einer Verbindung.

Für die quantitative Behandlung angeregter Zustände ist die HMO-Methode (HÜCKEL-Molecular-Orbital) der VB-Näherung überlegen. Da sich die vernachlässigten Störungen meist gegenseitig aufheben, gelangt man häufig zu überraschend guten Ergebnissen.

Die Anzahl der MO`s ist stets gleich der Zahl der AO`s. Die Energieeigenwerte der MO`s sind auf Grund der implizierten Vereinfachungen unabhängig von der Besetzungszahl. Die gewählten Parameter der Coulomb- und Resonanzintegrale bestimmen die Energiedifferenzen im Termschema. Innerhalb homologer Reihen läßt die Berechnung jedoch weitere Rückschlüsse zu (gleiche Parameter) und gestattet die Korrelation mit bestimmten physikalischen Messwerten[147].

Wir wollten die von uns präparativ dargestellten Polyensysteme des Typ I



sowie vom Typ II

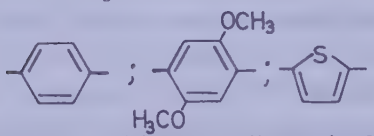
$$X-\left[-R-(-CH=CH-)_m-\right]_n-R-X$$

berechnen.

X : -H ; $-CH_3$

m = 1,2 6

n = 1,2,....10

R : 

Da bei diesen Substanzen die Wechselwirkungsenergie zwischen den aromatischen Systemen im Festkörper klein im Verhältnis zu den innermolekularen Elektronenenergien ist, erscheint die Anwendung der HMO-Theorie auf die isolierten Moleküle gerechtfertigt.

Die HMO-Berechnungen wurden mit einem EDV-Programm[148] durchgeführt, das unter Verwendung eines literaturbekannten Fortran-Programm[147] eigens für die Berechnung von Polymeren entwickelt wurde und Fehler bei der Eingabe weitgehend verhindert oder leicht erkennen läßt. Die stets wiederkehrende Aromateneinheit braucht nur einmal eingegeben zu werden. Das Programm "synthetisiert" dann aus dieser mit dem ebenfalls eingegebenen Polymerisationsgrad das zu berechnende Polymere. Die maximale Zahl der π-Zentren hängt nur von der Speicherkapazität der Rechenanlage ab. Sie liegt bei der von uns benutzten CDC-Rechenanlage Cyber 72 der Zentraleinrichtung Datenverarbeitung der FU bei ca. 80 π-Zentren. Das Programm liefert u. a. die Eigenwert- und Hückelkoeffizienten. Erstere können mit dem optischen π-π^*-Übergang korreliert werden.

Als Heteroparameter wurden bewährte Literaturdaten[147] verwendet :

C $-CH_3$	$k_{C-CH_3} = 0,7$	$h_{CH_3} = 2,0$
C-Cl	$k_{C-Cl} = 0,4$	$h_{Cl} = 2,0$
$C-OCH_3$	$k_{C-O} = 0,8$	$h_O = 1,7$
C-S	$k_{C-S} = 1,0$	$h_S = 1,5$

C=N $k_{C=N} = 1,0$ $h_N = 0,5$

Die λ_{max}-Werte der polymeren Alkapolyenylene wurden in KBr-Presslingen, die der oligomeren in DMF und in KBr als Lösungsmittel aufgenommen. In der Literatur[85),149)] gibt es Beispiele für die λ_{max}-Wert-Berechnung ähnlicher Systeme wie der von uns bearbeiteten Verbindungen. Die Vergleichselektronenspektren wurden dabei[85)] als Reflexionsspektren mit MgO als Weißstandart aufgenommen. Die andere Herstellungsart der Polymeren unter Einsatz nichtäquivalenter Mengen der Ausgangsverbindungen[85)] läßt jedoch keinen direkten Vergleich zu.

Die Orbitalenergien liegen bei unseren Berechnungen immer zwischen den gleichen Grenzen ($\approx 2,5\beta$, $-2,5\beta$). So rücken die MO-Energien mit steigender Zahl von π-Elektronen der Polyensysteme immer dichter zusammen. Die Energie des optischen Überganges vom höchsten bindenden zum untersten antibindenden MO (π-π^*-Übergang) wird immer kleiner. Die entsprechende Absorptionsbande maximaler Extinktion sollte und ist bathochrom verschoben.

Für die Diaryl- bzw. Diheteroarylalkapolyene des Typ I hat die Kurve, die man beim Auftragen der gemessenen Wellenzahlen ($1/\lambda_{max}$) gegen die berechneten Energiewerte Δx_j $[\beta]$ erhält, eine lineare Charakteristik Die Steigung der Geraden wird von den betrachteten Substanzklassen bestimmt (Abb. 2). Die von uns ermittelte Regressionsgerade, die nach den Voraussagen der HMO-Theorie durch den Nullpunkt gehen müßte, schneidet die Koordinatenachsen an anderen Stellen, da stets eine endliche Energie des optischen Überganges bestehen bleibt. Das beruht u.a. darauf, daß das HMO-Modell die unterschiedlichen π-Bindungslängen nicht berücksichtigt. Für die gezeichneten Geraden lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

Diphenylalkapolyene $1/\lambda_{max} = 14\,550 \Delta x_j + 18\,300$ $[cm^{-1}]$

Dithienylalkapolyene $1/\lambda_{max} = 13\,200 \Delta x_j + 18\,500$ $[cm^{-1}]$

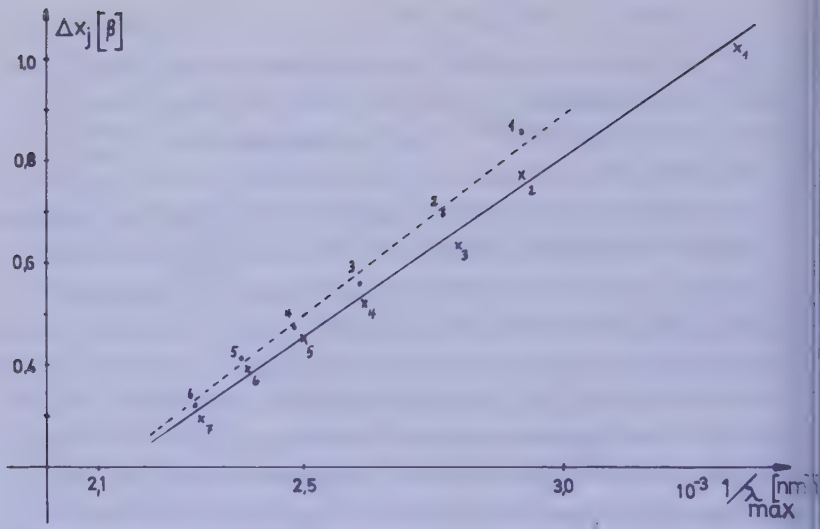


Abb. 2 : Regression der errechneten x_j-Werte auf die entsprechenden Wellenzahlen $1/\lambda_{max}$

——— Diphenylalkapolyene ; $x_1 \triangleq$ -(-CH=CH-)$_1$- usw.

------ Dithienylalkapolyene ; $\bullet_1 \triangleq$ -(-CH=CH-)$_1$- usw.

Aus den oben formulierten Gleichungen kann über das Steigungsmaß der Wert für β [kcal/Mol] ermittelt werden. Die Umrechnung der Wellenzahl cm^{-1} in Energiewerte in kcal/Mol oder in eV kann nach den folgenden Beziehungen vorgenommen werden [150]:

$$E = \frac{28,548\ 10^{-4}}{\lambda} \quad [\text{kcal/Mol}] \quad \text{bzw.} \quad E = \frac{19,865\ 10^{-17}}{\lambda} \quad [\text{eV}]$$

Für die Diphenylalkapolyene ergibt sich für β ein Wert von 41,2 kcal/M und für die Dithienylalkapolyene von 37,6 kcal/Mol . Diese Werte betr gen ein mehrfaches des β-Betrages aus der Delokalisierungsenergie des Benzols (β = 20 kcal/Mol). Die gezeichneten Geraden gehen nicht durch den Nullpunkt, d.h. auch bei einem sehr langen Alkapolyen bleibt immer eine endliche Energie des Elektronenüberganges erhalten. Dies ist eine

olge der Alternanz in den Bindungslängen. Dieser Effekt und die vernach-
issigte Elektronenwechselwirkung geht in die empirische Eichung des β-
Wertes mit ein. Eine genaue Übereinstimmung des aus Elektronenspektren
ewonnenen β-Wertes mit dem aus kalorischen Messungen ist daher nicht
u erwarten.

etrachtet man dagegen Aza-Cyaninfarbstoffe mit etwa gleicher Zentren-
ahl, so führt die Gerade der entsprechenden graphischen Darstellung bei
iner Verlängerung praktisch durch den Nullpunkt. Hier führt die Mesomerie
u einem völligen Ausgleich der Bindungslängen.[147]

nsere Ergebnisse stimmen inhaltlich mit denen von VAN REIJENDAM[149]
berein, der für $1/\lambda_{max} = f(\Delta x_j)$ bei Verlängerung der olefinischen
ette seiner Systeme eine lineare Charakteristik fand.

ie HMO-Rechnung gestattet es also, für homologe Reihen der allgemeinen
orm

$$Ar\text{-}(\text{-}CH{=}CH\text{-})_m\text{-}Ar$$

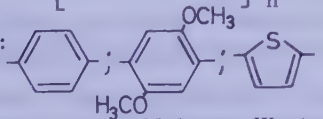
obei Ar : Aryl-, Heteroaryl-

ach Errechnung der Δx_j-Werte mit nur zwei Meßpunkten eine Eichkurve
u zeichnen und die λ_{max}-Werte zu bestimmen.

etrachten wir bei Verbindungen vom Typ II eine Vergrößerung des konju-
ierten Systems durch das Anknüpfen immer gleicher Sequenzen

$$H\text{-}\left[\text{-}R\text{-}(\text{-}CH{=}CH\text{-})_m\text{-}\right]_n\text{-}R\text{-}H$$

obei R :



m = 1, 2....6

n = 1, 2,....7, ≈10

o finden wir nur bei kleineren Werten von n eine lineare Charakteristik
ür $1/\lambda_{max} = f(\Delta x_j)$. Bei höheren Werten von n zeigt die Kurve infolge
er der asymptotischen Annäherung von λ_{max} an einen Maximalwert einen
bgebogenen hyperbelähnlichen Verlauf. Das hier benutzte HMO-Verfahren
ird der experimentell gefundenen Konvergenz nur bedingt gerecht, indem
er Grenzwert erst bei zu hohem n erreicht wird (Abb. 3 und 4).

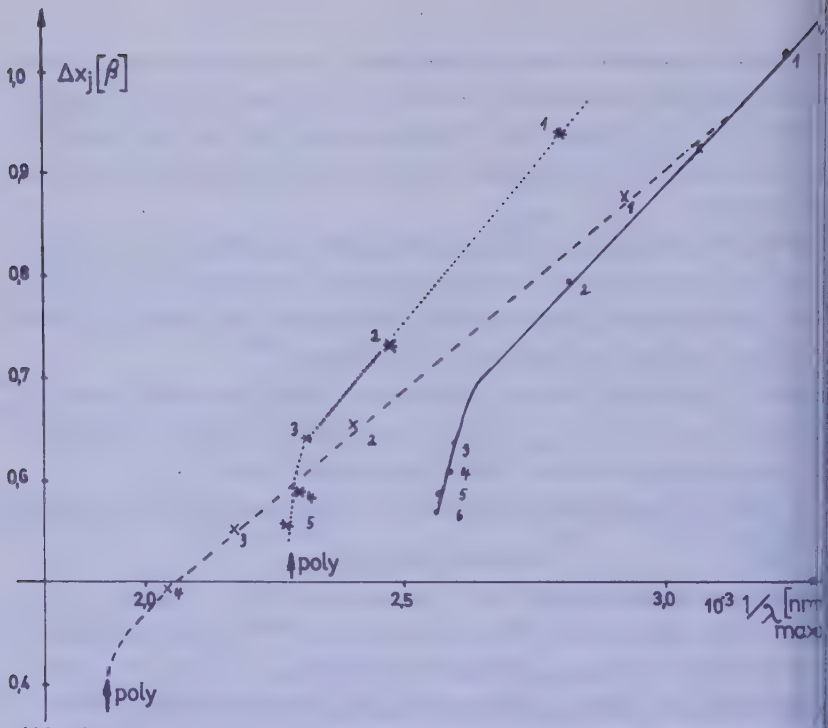


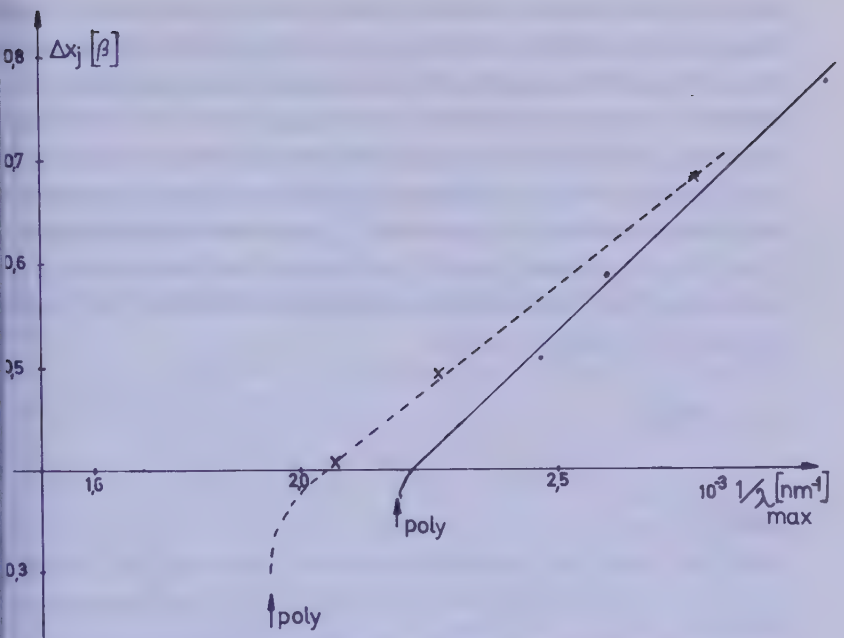
Abb. 3 : Korrelation der errechneten Δx_j-Werte mit den Reziprokwerten der gemessenen λ_{max}-Größen; 1,... = n

——— p-Phenylenvinylene[151-152)]

- - - - - 2,5-Thienylenvinylene[122)]

..... 2,5-Dimethoxy-p-phenylenvinylene[137)] (unter Vernachlässigung endständigen Methylgruppen bei der Rechnung)

Die in Abb. 3 gezeichneten Geraden werden auch durch die Koordinaten einiger Oligomerer mit gemischten Arylsystemen gestützt. Die Kettenlänge der synthetisierten Polymeren kann mit ca. 10 Aromateneinheiten angenommen werden[113)].



ob. 4 : Regression der errechneten Δx_j-Werte auf die Wellenzahlen eini-
er Butadienylene

——— p-Phenylen-1,3-butadien-1,4-ylene[153)]
- - - - 2,5-Thienylen-1,3-butadien-1,4-ylene

ie Anwendung eines Iterationsverfahrens, bei dem für die zunächst
ormierten Bindungslängen dann in zweiter Rechnung die in der ersten
echnung ermittelten genaueren Bindungsparameter eingegeben werden,
hrt zu einer gewissen Linearisierung der Kurve bei höheren n-Werten.
ieser physikalisch sehr sinnvoll erscheinende Ansatz, der die unter-
hiedliche Umgebung einzelner Strukturs egmente berücksichtigt, verändert
doch die Gesamtcharakteristik der Kurve nur wenig.

ine andere Möglichkeit der Betrachtungsweise geht davon aus, daß mit
achsender Kettenlänge zumindest bei gelösten Molekülen im zeitlichen
ittel eine gewisse Verdrillung um die C-C-Achse auftritt. Die großen

Massen, die sich an den zentralen olefinischen Bindungen befinden, lasse eine Torsion im zeitlichen Mittel erwarten. Die Berücksichtigung dieser Annahme (Verdrillung von ca. 30° jeder zweiten Aromateneinheit ; bzw. Verdrillung der zentralen olefinischen Bindung um etwa 50°) führt zu Ergebnissen, die die Kurve bei hohen n -Werten begradigen. Dabei kann man davon ausgehen, daß mit wachsendem Molekulargewicht die Zahl der verdrillten Bindungen bzw. der Grad der Torsion einer zentralen Bindung zu nimmt. Für dieses Modell spricht auch , daß die Festkörperspektren im Vergleich zu den Elektronenspektren der gelösten Stoffe erst bei höheren Gliederzahl Konvergenz zeigen.

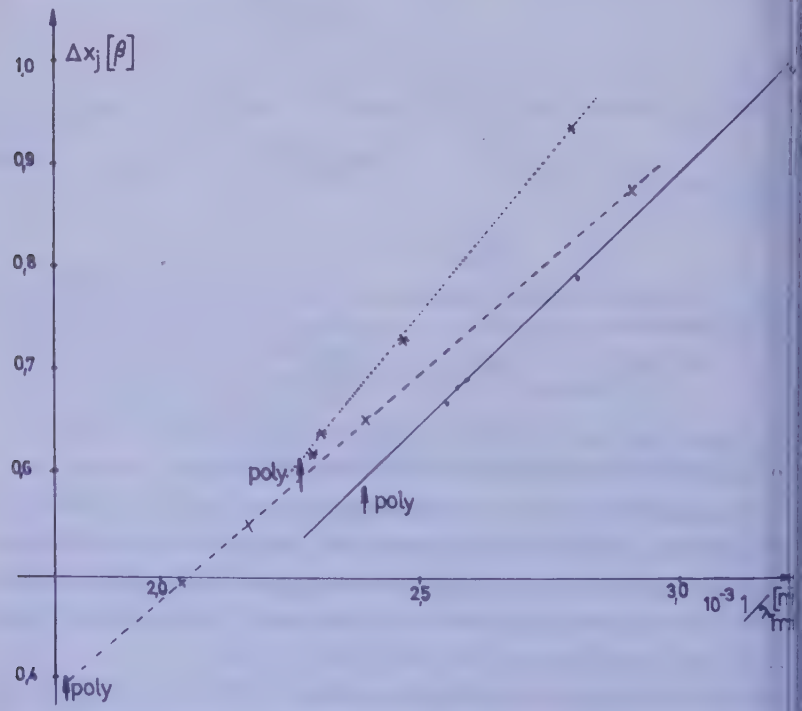


Abb. 5 : Die Korrelation der berechneten durch Verdrillung korrigierten Δx_j-Werte mit den experimentellen Wellenzahlen
——— p-Phenylenvinylene ; - - - - 2,5-Thienylenvinylene
····· 2,5-Dimethoxy-p-phenylenvinylene

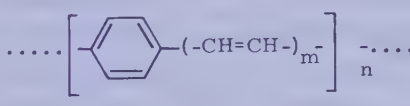
Die in Abb. 5 dargestellten linearisierten Kurven lassen Rückschlüsse vom gemessenen λ_{max}-Wert einer Probe auf ihr Molekulargewicht M zu. Bei Verwendung der erstellten Kurven läßt sich der λ_{max}-Wert einer berechneten Verbindung angeben. Für die linearisierten Kurven lassen sich folgende Gleichungen aufstellen :

p-Phenylenvinylene $1/\lambda_{max} = 19\,000\Delta x_j + 13400$ $[cm^{-1}]$

2,5-Thienylenvinylene $1/\lambda_{max} = 23\,100\Delta x_j + 9400$ $[cm^{-1}]$

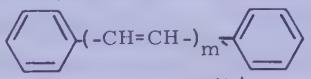
Die β-Werte ergeben sich daraus mit $\beta = 54,2$ kcal/Mol und $\beta = 65,9$ kcal Mol^{-1}.

Trägt man in einer Graphik die Wellenzahlen der Polymeren einer homologen Reihe, wie z.B. der Reihe



n = konst.
m = 1, 2, ...6

gegen die berechneten Δx_j-Werte für n = ≈10, so erhält man eine Gerade mit nahezu gleicher Steigung wie die für das System



mit wachsendem m` gefundene Gerade ($1/\lambda_{max} = f(\Delta x_j)$). Das ist u. a. ein Hinweis dafür, das man bei den Polymeren untereinander mit einem vergleichbaren Molekulargewicht rechnen kann.

Interessant erscheint ein Vergleich der Polyene mit unsubstituierter olefinischer Kette mit denen in Naturstoffen zu findenden in der olefinischen Kette methylverzweigten Polyene. Man sollte eine Absenkung der untersten unbesetzten Niveaus (+I-Substituent) und eine bathochrome Verschiebung der Absorption erwarten. Für den Fall des Poly[p-phenylen-(2-methyl-1,3-butadien-1,4-ylen)] (92) wurde dieser Sachverhalt experimentell wie rechnerisch bestätigt.

Die Einführung von Nitrilgruppen in die olefinische Kette führt experimentell zu einem kleiner λ_{max}-Wert und rechnerisch zu einer Erhöhung der

Energie des optischen Überganges gegenüber den analogen unsubstituierten Polyenen. Dem -M-Effekt des Substituenten wird wie erwartet Rechnung getragen.

Die folgende Abbildung 6 dokumentiert die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der HMO-Rechnung mit den experimentell ermittelten Werten[154].

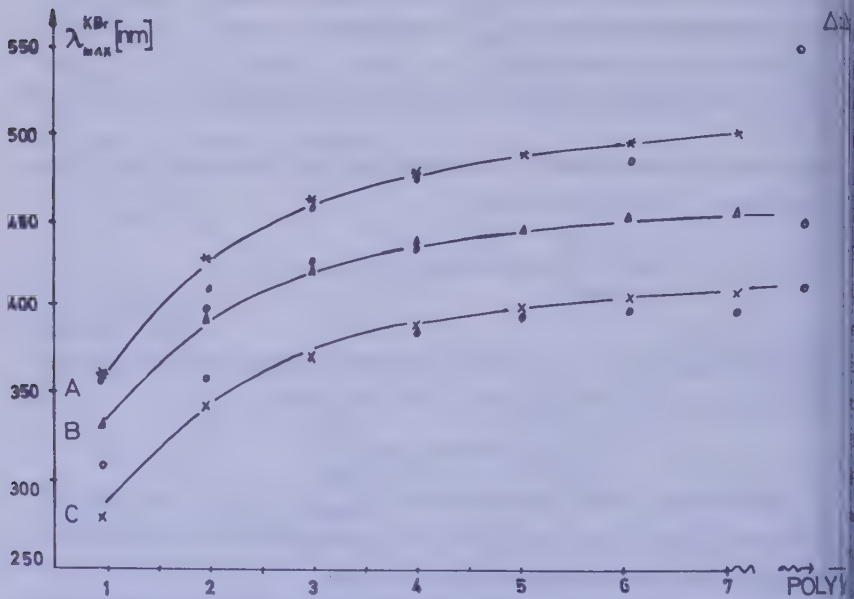


Abb. 6 : Vergleich der gemessenen λ_{max}-Werte mit den berechneten Energiewerten des optischen Überganges ($^1A_g \rightarrow {}^1B_u$) ; A 2,5-Thienylenvinylene B 2,5-Dimethoxy-p-phenylenvinylene, C p-Phenylenvinylene; in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad n

Vergleichen wir die experimentellen Daten der p-Phenylenvinylene mit den Ergebnissen des von uns benutzten HMO-Rechenverfahrens und mit den Ergebnissen nach anderen verfeinerten Rechenverfahren, so finden wir, die einfache HMO-Rechnung erstaunlicherweise den verfeinerten Berechnungsmethoden ebenbürtig ist. Für andere monomere Systeme zeigten Vergleichsberechnungen im Einzelfall[149),155)], daß SCF-MO-LCAO-CI-

erechnungen nach der sogenannten PPP-Methode (PARISER-PARR-
)PLE[156),157)]) die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und
messenen λ_{max}-Werten ergeben. Die PPP-Methode berücksichtigt in
wissem Maße die Wechselwirkung der Elektronen. Unsere Berechnungen
ch dem einfachen HMO-Modell treffen wie ein Vergleich zeigt besonders
t die Verhältnisse der Festkörperspektren. Wie bereits erwähnt, zeigen
nach der Reflexionsmethode ermittelten λ_{max}-Werte keine so ausge-
ägte Konvergenz wie das bei den aus Lösungsspektren ermittelten λ_{max}-
'erten der gleichen Verbindungen der Fall ist[134)]. Genau diese "spätere"
nvergenz erst bei größeren konjugierten Systemen zeigt die von uns ver-
ndete HMO-Rechnung. Durch die beschriebene Modellvorstellung von
rdrillungen erreichen wir die den Ergebnissen aus Spektren der gelösten
)stanzen entsprechende Konvergenz bei kleinerer Kettenlänge.
n Befund der Elektronen- und IR-Spektroskopie, daß Azomethine in einer
.bilen nichtkoplanaren Konfiguration vorliegen, konnte die HMO-Rechnung
stätigen. Die Koordinatenpunkte der Azomethine und Azine liegen zu-
)hst außerhalb der für die analogen Diarylvinylene und Diaryl-1,3-buta-
n-1,4-ylene erhaltenen Kurve $1/\lambda_{max} = f(\Delta x_j)$. Geben wir über die
rameter jedoch eine Verdrillung der C-N bzw. der N-N-Bindung von
0 für die Azomethine und $\approx 30°$ für die Azine ein, so fallen die damit er-
tenen Koordinatenpunkte direkt in den Bereich der für die C-analogen
steme erhaltenen Kurve[136)]. Die gefundene Verdrillung der azasubstitu-
ten Analogen um 30- 60°, stimmt mit den Befunden anderer Autoren gut
erein[128),130-132)]. Trans-Azobenzol hingegen liegt in koplanarer An-
dnung vor[158)], während die cis-Form eine Verdrillung um $\approx 30°$ zeigt.

3.2. Die Korrelation der errechneten Bindungsordnungen mit den stallographisch bestimmten Bindungslängen

e Leistungsfähigkeit der einfachen HMO-Rechnung wurde durch Erstellung
es Moleküldiagramms für die folgenden Verbindungen überzeugend unter

Beweis gestellt.

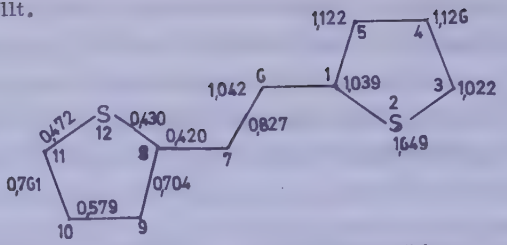


Abb. 7 : Moleküldiagramm des 1,2-Di-2-thienyl-äthens nach dem Iterationsverfahren (HMO-Rechnung) ; Bindungsordnung 0,....; Ladungsordnung 1,

Freie Valenzen (1,2-Di-2-thienyl -äthen)

1 0,178	4 0,392	7 0,484
2 0,829	5 0,450	8 0,178
3 0,498	6 0,484	9 .....

Während die Bindungsordnung ein Maß für die Bindungslänge (% Doppelbindung bezogen auf Äthylen) ist, gibt uns die Ladungsordnung den in Elektronenladungen ausgedrückten Beitrag sämtlicher π-Elektronen des Systems zur Gesamtladung an der Stelle an. Die freie Valenz gilt in beschränktem Umfang als Reaktivitätsindex für elektrophile Angriffe.

Die Röntgenstrukturanalyse des 1,2- Di-2-thienyl -äthens , ausgeführt im Institut für Kristallographie der FU Berlin[159], lieferte folgendes Diagramm :

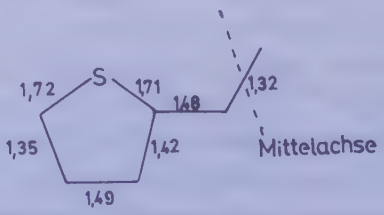
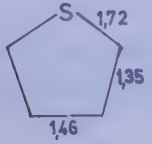


Abb. 8 : Von G.RUBAN und D.ZOBEL röntgenstrukturanalytisch bestimmtes Moleküldiagramm des 1,2- Di-2-thienyl -äthen

Literaturbekannte Bindungslängen [in Å] im Thiophen[160] :



in verschiedenen Systemen[161]:

C-C	1,536
C=C	1,334
C≡C	1,201

Butadien C-C = 1,476, C=C = 1,337

Benzol 1,397

Das 1,2- Di-2-thienyl -äthen liegt in koplanaren Bau vor. Die beobachtete Delokalisierung der π-Elektronen entspricht jedoch nicht den Erwartungen. Die zentrale Äthen-Doppelbindung tendiert in ihrer Bindungslänge in Richtung der Dreifachbindung . Sie liegt mit 1,32 Å knapp unterhalb der C=C Bindung. Die olefinische C-C-Bindung (1,48 Å) ist gegenüber der Einfachbindung deutlich verkürzt und liegt in der gleichen Größenordnung wie beim Butadien. Die Atomabstände im Thiophenring sind deutlich gegenüber dem freien Thiophen verändert (siehe S.140). Die zur zentralen Äthenbindung konjugierte Doppelbindung im Thiophenring (C_8-C_9; 1,42 Å) wurde verlängert, ebenso die C-C-Einfachbindung im Ring (C_9-C_{10}; 1,49 Å). Dagegen verändern sich die außenstehenden C=C-Bindungen (C_{10}-C_{11}) und die C-S-Bindungen kaum. Die C-S -Bindung im Thiophenring ist mit 1,71 Å gegenüber C-S-Bindungen in aliphatischen Verbindungen (1,81 Å) verkürzt.

Der Vergleich des HMO-Moleküldiagramms mit dem röntgenstrukturanalytisch gewonnenen Bild zeigt, daß die HMO-Rechnung zumindest qualitativ ein recht getreues Abbild der Verbindung liefert. Das ist um so erstaunlicher, wenn man bedenkt, daß im Festkörperverband wesentliche Molekül-Molekül-Wechselwirkungen auftreten, die die HMO-Rechnung nicht berücksichtigt.

Für die C,C-Bindungslängen-Eichkurve des 1,2- Di-2-thienyl -äthens (Abb. 9) lassen sich folgende Geradengleichungen aufstellen:

normale HMO-Rechnung $\quad R_{exp} = 1,830 - 0,625\ P_{\mu\nu}$

Iterationsverfahren $\quad R_{exp} = 1,700 - 0,426\ P_{\mu\nu}$

wobei R_{exp} die röntgenstrukturanalytisch bestimmte Bindungslänge und $P_{\mu\nu}$ die errechnete Bindungsordnung ist. Die C-S-Bindungen wurden auf Grund des großen Atomradius des Schwefels bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Die intermolekularen S,S-Abstände [159] zeigen mit 3,83 Å eine weit über die Summe der Kovalenzradien (2,08 Å) reichende Entfernung.

Die Eichkurve liefert für die Bindungsordnungen folgende Bindungslängen :

Atom-Nr. 3-4(1,37 Å), 4-5(1,45 Å), 5-6(1,40 Å), 1-6(1,51 Å), 6-7(1,33 Å). Bei alternierenden Doppelbindungen des obigen Typs eignet sich die HMO-Methode offensichtlich besser als die Resonanztheorie und die chemische Erwartung zur Voraussage der Bindungslängen. Die Gerade mit den Bindungsordnungen nach dem Iterationsverfahren weist eine geringere Streuung der Werte auf.

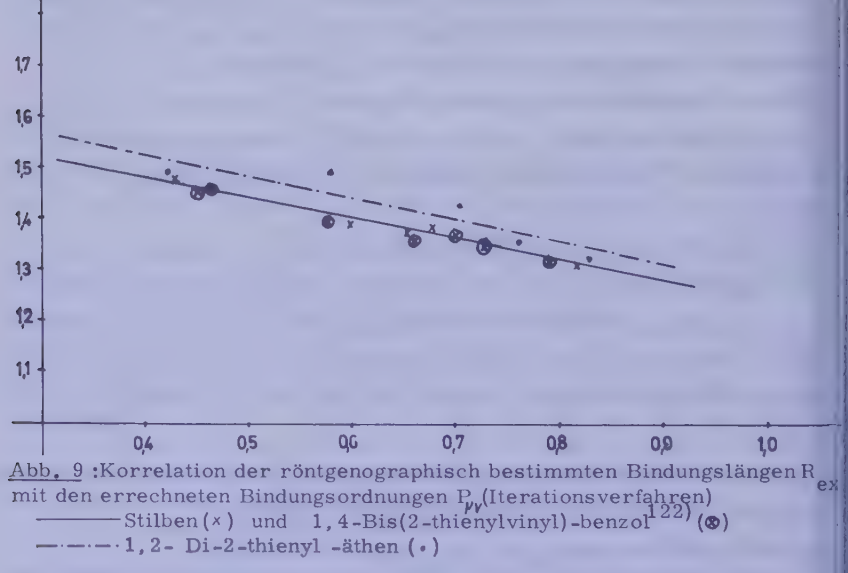


Abb. 9 :Korrelation der röntgenographisch bestimmten Bindungslängen R_{ex} mit den errechneten Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$(Iterationsverfahren)
———— Stilben (×) und 1,4-Bis(2-thienylvinyl)-benzol[122] (⊗)
—·—·— 1,2- Di-2-thienyl -äthen (•)

Die Bindungslängen-Eichkurve des Stilbens läßt sich durch folgende Geradengleichungen beschreiben:

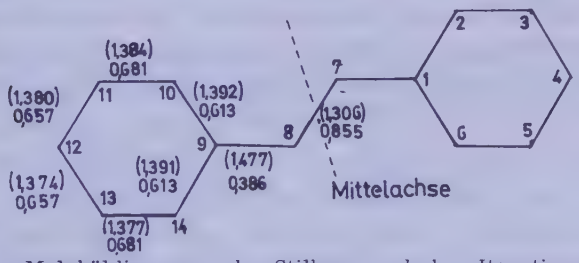
normale HMO-Methode $R_{exp} = 1,660 - 0,425\ P_{\mu\nu}$

Iterationsverfahren $R_{exp} = 1,620 - 0,365\ P_{\mu\nu}$

Der zweiten Gleichung wurden dabei die nach dem Iterationsverfahren ermittelten Bindungsordnungen zugrunde gelegt. Der Kurve können wir folgende Bindungslängen für Stilben entnehmen(siehe Abb. 10) :

Bindung 1-2(1,39 Å), 2-3(1,38 Å), 3-4(1,38 Å), 1-7(1,48 Å), 7-8(1,31 Å)

as Moleküldiagramm des Stilbens zeigt für die essentielle Äthendoppel-
ndung ebenfalls die Tendenz zur Dreifachbindung. Die Phenyl-C-Bindung
eigt sich verkürzt gegenüber der Einfachbindung. Im Benzolsystem sind
e Bindungen C_3-C_4, C_4-C_5 bzw. C_{11}-C_{12}, C_{12}-C_{13} gegenüber den Ab-
änden im freien Benzol verkürzt. Die restlichen Bindungslängen im Ben-
olsystem sind nahezu unverändert. Das röntgenographisch gefundene Vor-
egen von zwei Spezies des Stilbens[162] in der Elementarzelle kann von
er HMO-Rechnung nicht erfaßt werden. Die der Kurve entnommenen
indungslängen stimmen jedoch auf $\pm$ 0,1 Å mit den experimentellen Werten
berein.



ob. 10 : Moleküldiagramm des Stilbens nach dem Iterationsverfahren
[MO-Rechnung) ; Bindungsordnung 0, ... ; in Klammern röntgenstruk-
ranalytisch ermittelte Bindungslängen (Mittelwert aus beiden Spezies)

reie Valenzen (Stilben)

0,119	4 0,418	7 0,491
0,438	5 0,394	8 0,491
0,394	6 0,438	9 .....

s Beispiel einer Modellverbindung mit drei aromatischen Systemen wurde
s Moleküldiagramm des 2,5-Bis(2-thienylvinyl)-thiophens[62] gezeichnet.
n zentralen Thiophenkern erweisen sich die C,C-Bindungen als ausge-
ichener als im entsprechenden System mit zwei Thiophenkerenen. Der
chkurve können wir den Bindungsabstand mit 1,41 Å für C_{10}-C_{11} und mit
43 Å für C_9-C_{10} entnehmen. Die C-S-Bindungen sind im zentralen Kern
genüber denen in den außenstehenden Thiophensystemen verlängert aber
entisch. Die olefinischen Doppelbindungen sind mit $\approx$1,35 Å etwas länger

als die zentrale Doppelbindung beim 1,2- Di-2-thienyl -äthen. Für die außenstehenden Thiophensysteme gilt die gleiche Charakteristik wie für die im 1,2- Di-2-thienyl -äthen vorhandenen .

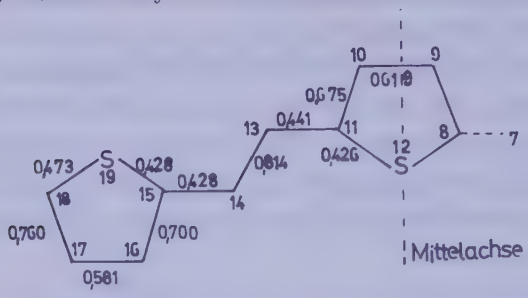


Abb. 11 : Moleküldiagramm des 2,5-Bis(2-thienylvinyl)-thiophen (Angabe der nach dem Iterationsverfahren erhaltenen Bindungsordnung $P_{\mu\nu}$)

Freie Valenzen (2,5-Bis(2-thienylvinyl)-thiophen

10	0,439	13	0,477	16	0,452
11	0,191	14	0,490	17	0,392
12	0,881	15	0,176	18	0,499
				19	0,831

Das von D. ZOBEL[159] röntgenstrukturanalytisch untersuchte und von mi berechnete 1,4-Bis(2-thienylvinyl)-benzol[122] zeigt eine hervorragende Korrelation der Bindungsordnung mit der Bindungslänge. Die Koordinaten punkte fügen sich harmonisch in die Eichkurve des Stilbens (Abb. 9) ein. Der gemessene intermolekulare S,S-Abstand von 3,5 Å liegt noch über de Summe der Kovalenzradien von 2,1 Å .Die HMO-Rechnung zeigt in Übe einstimmung mit den gemessenen Werten eine Verkürzung der C-C-Ein- fachbindung im Thiophenring auf 1,40 Å ($P_{\mu\nu}$=0,612). Die Ring-Doppelbin- dungen ($P_{\mu\nu}$=0,729, 0,663/ 1,35 Å, 1,36 Å) und C-S-Bindungen sind gegen über dem Thiophen kaum verändert. Eine Verlängerung der olefinischen Doppelbindung auf 1,34 Å ($P_{\mu\nu}$=0,793) und eine Verkürzung der aliphatisc Einfachbindung auf 1,46 Å ($P_{\mu\nu}$=0,465) gegenüber dem 1,2-Di-2-thienyl - -äthen wird beobachtet. Im zentralen Benzolkern sind die von den als Ver

nüpfungspunkte dienenden C-Atome ausgehenden Bindungen auf ≈1,40 Å
$P_{\mu\nu}$=0,584) gedehnt, während die anderen Ringbindungen gegenüber dem
enzol verkürzt mit 1,37 Å ($P_{\mu\nu}$=0,704) auftreten.

ie Rechnung für die homologe Reihe der 2,5-Thienylenvinylene zeigt, daß
e äußeren olefinischen Doppelbindungen stufenweise bis m=8 zu einer Bin-
ıngsordnung von 0,812 d.h. ≈1,35 Å angeglichen(verlängert) werden. Zen-
ale olefinische Doppelbindungen in höhermolekularen Verbindungen er-
eichen bereits bei m=5 die Bindungsordnung 0,796 (≈1,36 Å), während
e benachbarten Einfachbindungen eine Bindungsordnung von 0,430 (≈1,51
) aufweisen. In zentral gelegenen Thiophenkernen gleichen sich die C,C-
Bindungen bei m=7 auf Bindungsordnungen von 0,665 und 0,628 (1,41 Å
ıd 1,43 Å) an. Eine vollständige Identität wird nach den HMO-Ergebnissen
cht erreicht. Die C-S-Bindungen in zentralen Kernen unterscheiden sich
ıum von denen in äußeren Thiophenringen.

der Reihe der 2,5-Thienylen-1,3-butadien-1,4-ylene zeigt sich, daß bei
=7 die zentralen olefinischen Doppelbindungen Längen von 1,36 Å , die be-
ıchbarten Einfachbindungen von 1,53 Å haben. In zentralen Thiophenkernen
ihern sich die Bindungslängen der C,C-Bindungen auf 1,42 und 1,43 Å an.
abei wurde die Eichkurve des 1,2- Di-2-thienyl -äthens als Bezugssystem
erwendet. Das Verhältnis der Werte zueinander sollte repräsentativ sein.
ie konkreten Längenangaben sind natürlich von der Gültigkeit der Eich-
ırve abhängig.

ie folgenden Moleküldiagramme homologer Di-2-thienylalkapolyene zeigen,
ıß mit wachsender olefinischer Kette die äußeren Doppelbindungen in ihr
ufenweise verlängert werden. Bei n=6 beträgt die Bindungsordnung 0,771
≈1,42 Å). Die zentralen Doppelbindungen betragen bei n=6 1,38 A ($P_{\mu\nu}$=
73) , während die benachbarte Einfachbindung 1,46 Å ($P_{\mu\nu}$=0,543) lang
t. Die Charakteristik der außenstehenden Thiophenkerne bleibt gegenüber
em 1,2- Di-2-thienyl -äthen nahezu unverändert.

a die in den folgenden Diagrammen dargestellten Moleküle symmetrisch ge-
ıut sind, reicht die Angabe der HMO-Ergebnisse für jeweils eine Molekül-

hälfte zur vollständigen Beschreibung aus.

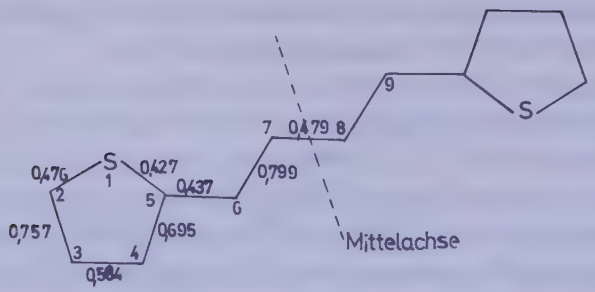


Abb. 12 : Moleküldiagramm des 1,4- Di-2-thienyl -2,3-butadien (18)

Freie Valenzen (Verbindung 18)

1	0,830	4	0,453	7	0,454
2	0,500	5	0,173	8	0,454
3	0,391	6	0,496	9	.....

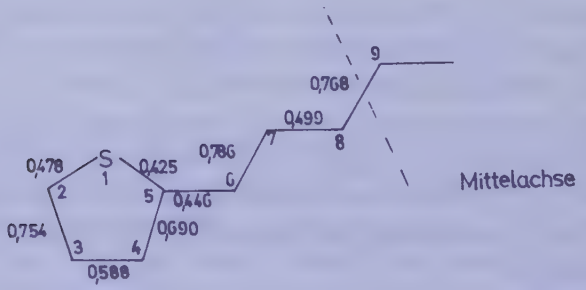


Abb. 13 :Moleküldiagramm des 1,6- Di-2-thienyl -1,3,5-hexatrien (66)

Freie Valenzen (Verbindung 66)

1	0,830	4	0,454	7	0,447
2	0,501	5	0,171	8	0,465
3	0,391	6	0,500	9	0,465
				10	.....

.9. Spezieller Teil -

)ie Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen

.9.1. Die O_2- und/oder H_2O-Bindung durch polymere Arylen- bzw. Hetero-rylenalkapolyenylene

leben der üblichen Anwendung der Massenspektrometrie als Hilfsmittel der ufklärung und Bestätigung von Strukturen wurde sie auch zur Klärung der 'rage der Adsorption von Gasen und Wasser an die Polyarylen- bzw. Poly-eteroarylenalkapolyenylene herangezogen. Polymere des Typs

..... - $\left[-R-(-CH=CH-)_m-\right]$ - .....

m = 3, 4, 5, 6

: ; ;

dsorbieren Wasser und/oder O_2 wie für Poly(p-phenylenalkapolyenylene) on anderen Autoren[134),163-64)] auch beobachtet wurde. Eine schlüssige eweisführung über die Art der adsorbierten Stoffe ist bisher nicht ver-ffentlicht worden. Ich versuchte , die zunächst teilweise reversible und ach sehr langer Zeit irreversible Bindung gasförmiger Teile mit Hilfe ner massenspektrometrischen Restgasbestimmung zu klären. Dazu wurde as Polymere durch ein direktes Einlaßsystem in das Massenspektrometer ngebracht und eine Bestimmung der flüchtigen Anteile durch fraktionierte erdampfung im Temperaturbereich von 25-300°C bei einem konstanten ruck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr durchgeführt. Die Kontrolle des Probendruckes im nisierungsbereich erfolgte durch Registrierung des Totalionenstromes - nes dem gesamten Ionenfluß und damit der Probenmenge proportionalen ertes. Die Elektronenstoßionisationsspektren bei 70 eV zeigen im Bereich /e 16 bis 100 eine deutliche Zunahme der Intensitäten der in Tab. 38 ufgeführten Massenzahlen. Um eine Intensitätskontrolle der Signale bei esen Massenzahlen während der gesamten fraktionierten Verdampfung

zu ermöglichen, wurden die Wertepaare m/e und Intensität mit Hilfe des Datensystems registriert und ausgewertet.

Tab.38 : Bei der Restgasbestimmung registrierte Fragment- bzw. Molekülionen

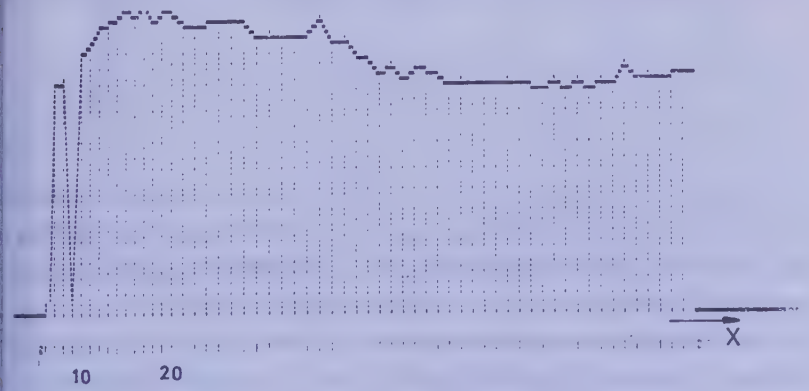
Fragment- bzw. Molekülion	m/e
O	16
OH	17
H_2O	18
N_2	28
CH_3O	31
O_2	32
CH_5O	33
C_2H_3O	43
CO_2	44
C_2H_5O	45
C_4H_4	51
C_7H_7	91

Dabei wurde der Massenbereich durch eine cyclische Erhöhung des magnetischen Analysatorfeldes während des Aufheizens überstrichen. Auf diese Weise lag für den Temperaturbereich 25-300°C eine Serie von Massenspektren vor. Zusätzlich wurde für einige Temperaturwerte die Registrierung auch als Galvanometerspektrum vorgenommen. Dadurch ließen sich die durch das Datensystem erfaßten Intensitäten vergleichend kontrollieren. Die Kontrolle während der Massenregistrierung wurde durch die Ausgabe des Totalionenstrom-Verlaufes über einen Statos-1-Schreiber ermöglicht. Es zeigt sich eine starke Erhöhung der Ionenausbeute bei ca. 300°C, was einer Zunahme gasförmiger Produkte durch Pyrolyse des Polymeren entspricht. Die Intensitäten der in Tabelle 38 genannten m/e-Signale wurden in sogenannten Massenchromatogrammen registriert. Dabei werden sämtliche gespeicherten Spektren nach dem Intensitätsgehalt signifikanter nominaler Massenzahlen befragt. Es resultiert ein Spektrum, das die Intensitäten dieser Massen der Spektrenreihe zeigt- und damit bei bekannter Aufheizrate eine Zuordnung der Konzentration der partiellen Anteile der

onensorten zur Probentemperatur gestattet. In den Massenchromato-
rammen wurden als Abzisse die Spektrennummern X (X = f(T)), auf der
rdinate die Intensität der jeweiligen Massen z.B. für m/e = 16 aufgetra-
en.

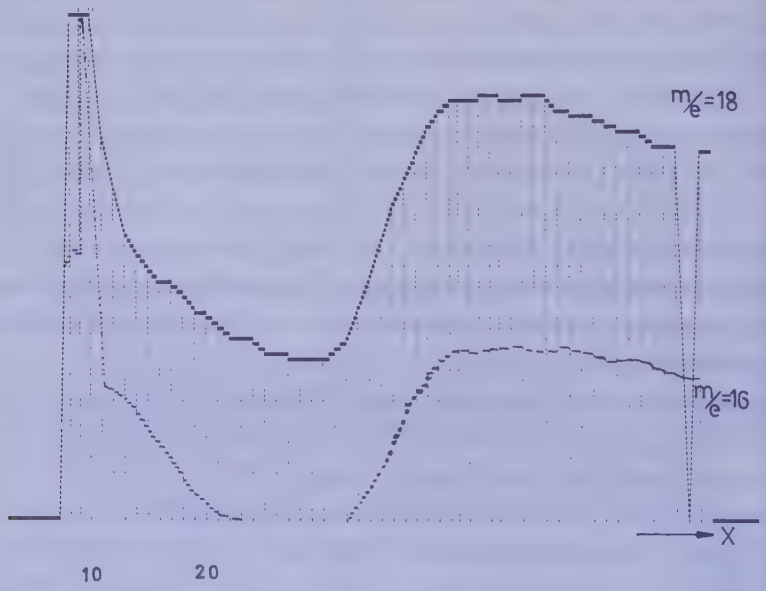
ür ca. 1 Jahr gelagertes und dann im Ölpumpenvakuum 48 h über P_4O_{10}
ei 100°C getrocknetes Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9-decapentaen-1,10-
ylen) (104) ergibt sich folgendes Bild (Abb. 14-16):
ie Intensität der O_2- und N_2-Peaks (m/e =32 und m/e =28) bleibt über das
anze Temperaturintervall nahezu unverändert. Das Intensitätsverhältnis
es N_2- zum O_2-Peak liegt bei 100 : 37 $\pm$3 , während das Molverhältnis in
er Luft bei 100 : 26,7 liegt. Man kann daraus auf eine über das ganze
emperaturintervall nahezu gleichbleibende O_2-Abgabe schließen (Abb. 14).
is X = 15 (100°C) steigt die O_2-Intensität gegenüber dem N_2-Peak (100%)
uf ca. 39,7 % an und fällt ab X = 33 (175°C) stufenweise auf die Ausgangs-
ntensität von etwa 34,5 % zurück. Auch die N_2-Intensität zeigt über die
eihe der Spektren geringe Schwankungen. Man muß jedoch berücksichtigen,
aß die genannten nominalen Massenpeaks auch von anderen Bruchstücken
ervorgerufen werden können.

bb.14 :Massenchromatogramm für m/e = 32 beim Poly (p-phenylen-1,3,5,
,9-decapentaen-1,10-ylen) (104); Temperaturbereich 25-300°C, 63 Aufn.



Betrachten wir den (m/e = 16)-Peak (O^+ ; O_2^{2+}) so finden wir ein starkes Ansteigen auf etwa 45 % der N_2-Intensität im Bereich von 30-45°C. Darauf folgend fällt die Intensität bis X = 22 (ca. 130°C) stufenweise auf einen Tiefstwert (etwa 5,5 % gegenüber der N_2-Intensität, um dann von etwa 170 °C stufenweise auf ca. 15 % anzusteigen. Dieser Wert bleibt bis etwa 300° C nahezu unverändert.

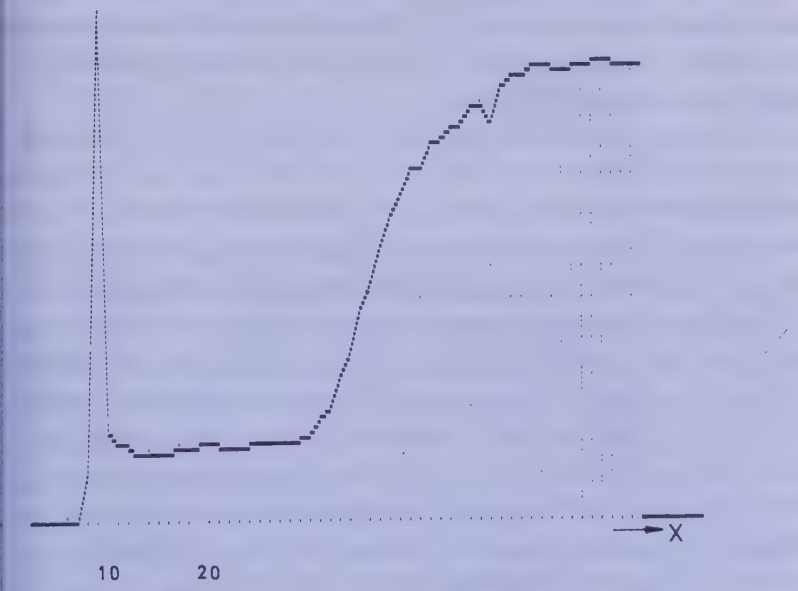
Abb. 15 : Massenchromatogramm für m/e = 16 und m/e = 18 der Verbindung 104 ; allgemeine Daten siehe Abb. 14



Das Massenchromatogramm der Abb. 15 deutet auf die Abgabe von atomarem Sauerstoff hin. Eine Interpretation von m/e=16 als Fragmention des Wassers wird durch den Intensitätsanstieg bei niedrigen Temperaturen unwahrscheinlich. Der Kurvenverlauf bei höheren Spektrennummern ist jedoch mit dem für den (m/e=18)-Peak identisch. Als Fragmention des Wassers müßte auch stets das (m/e=17)-Signal mit sehr viel stärkerer Intensität als der gefundenen auftreten. Da in niedrigen Massenbereichen Inhomogeni

n des magnetischen Trennfeldes Ungenauigkeiten bei der Massenzuord-
g bewirken können und auf Grund der genannten Fakten, ist eine zweifels-
e Aussage über die Abgabe atomaren Sauerstoffs nicht möglich.
Abb. 15 können wir mit Sicherheit eine Wasserabgabe des unter schar-
Bedingungen getrockneten Polymeren 104 entnehmen. Die relative
nsität sinkt zunächst von 100 % bei 30°C auf etwa 31 % bei 150°C, um
n ab 175°C wieder stufenweise auf etwa 82 % anzusteigen. In der zweiten
e wird offensichtlich fester gebundenes Wasser bzw. durch Pyrolyse
ldetes Wasser registriert. Für die beginnende Zersetzung spricht der
chartige Verlauf des (m/e=44)-Chromatogramms (CO_2) und anderer
mooxidativer Bruchstücke. So nimmt die Intensität des (m/e=29; CHO)-
ks, des (m/e=43; C_2H_3O)-Signals und des (m/e=45; C_2H_5O)-Peaks im
eich oberhalb von 180°C ebenfalls zu.

. 16 : Massenchromatogramm für m/e=44 (CO_2) der Verbindung 104 ;
emeine Daten siehe Abb. 14



Diese aufwendige massenspektroskopische Untersuchung belegt für das Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9-decapentaen-1,10-ylen) (104) eindeutig die Bindung von Wasser am Polymeren, bestätigt reversibel gebundenes O_2 und deutet auf die Abgabe auch atomaren Sauerstoffs hin.

Wie an anderer Stelle beschrieben war jeweils nur ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffs reversibel gebunden. Bei frisch hergestellten Polymeren wurde ein recht intensiver (m/e=29 ; CHO)-Peak gefunden. Das könnte auf das Vorliegen einer oxidierten CH=CH-Bindung hindeuten. So zeigt Stilbenoxid unter Arylgruppenwanderung ein (M^+-CHO)-Signal als Basispeak sowie bei m/e=29 das CHO-Signal.

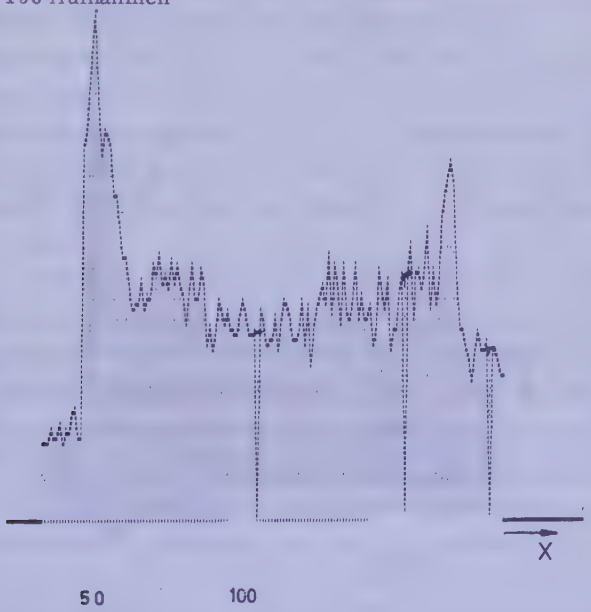
Für das Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) (105) wurden gleichartige Untersuchungen des Restgases durchgeführt. Dabei wurden 190 Spektren im Bereich von 30 bis 300°C registriert. Vergleichsspektren des Untergrundes bei Raumtemperatur vor dem Probeneinlaß und nach Durchlauf der Serie dienten zur Kontrolle und systemgerechten Interpretation der Ergebnisse. Das N_2/O_2-Verhältnis der Meßraumatmosphäre und mögliche Verunreinigungen im Massenspektrometer werden durch diese Untergrundspektren erfaßt.

Das Intensitätsverhältnis des N_2- zum O_2-Peak (m/e = 28 bzw. 32) liegt vor Einführung der Probe bei 100 : 21,3. Die systematischen Abweichungen vom Molverhältnis der Luft (100 : 26,7) werden durch die Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel des Pumpensystems erklärbar. Wie die Abb. 17 zeigt wird bereits ohne Erhitzen bei X = 53 im Vakuum der reversibel gebundene Sauerstoff abgegeben. Das Erwärmen der Schubstange nach dem Abfall der Intensität bei Raumtemperatur auf eine Durchschnittskonzentration von etwa 26 % (bezogen auf N_2) bringt zunächst keine deutlich vermehrte O_2-Abgabe mit sich. Erst ab X = 128 (ca. 200°C) erhöht sich die Intensität des Signals für m/e=32, um nach einem Maximum bei X = 171 (330°C) mit der auf 30°C sinkenden Schubstangentemperatur wieder abzufallen. Offenbar wird ab ca. 200°C fester gebundenes O_2 abgegeben.

Die Charakteristik des Massenchromatogramms für m/e=16 und m/e=17

O ; OH) ist so ähnlich, daß man auch unter Berücksichtigung der relativen ntensitäten dieser Peaks zueinander auf Bruchstücke des H_2O-Spektrums schließen kann.

Abb. 17 : Massenchromatogramm für m/e = 32 (O_2) des Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) (105) ; Temperaturbereich von 30 bis 300°C, 190 Aufnahmen



n der Abb. 18 wurde die Intensitätsverteilung für die Signale m/e =16, n/e = 17 und m/e = 18 dargestellt. Der Verlauf für m/e = 18 zeigt, daß unächst gebundenes H_2O abgegeben wird. Mit steigender Temperatur ab twa 180°C tritt daneben thermooxidativ gebildetes Wasser auf. Der (m/e = 8)-Peak erweist sich über weite Bereiche als der intensivste Peak (100 Intensität) . Bei X=170 (ca.330°C) liegt das Maximum für die oxidativen ruchstücke und Gase m/e=55 (C_3H_3O), für m/e=45 , m/e=44 (CO_2) , n/e=43 (C_2H_3O) und m/e=31 . Der deutliche Beginn des pyrolytischen bbaus im Vakuum bei etwa 210°C (Abb. 19) stimmt mit dem durch DTA-ntersuchung erhaltenen Wert von ca. 240°C hinreichend überein.

Abb. 18 : Massenchromatogramm für m/e = 16, 17 und 18---Restgasuntersuchung der Verbindung 105 ; allgemeine Angaben siehe Abb. 17;

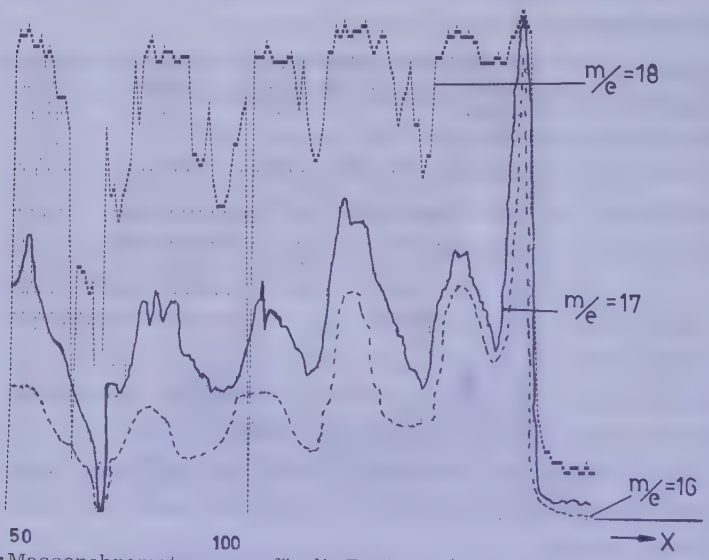
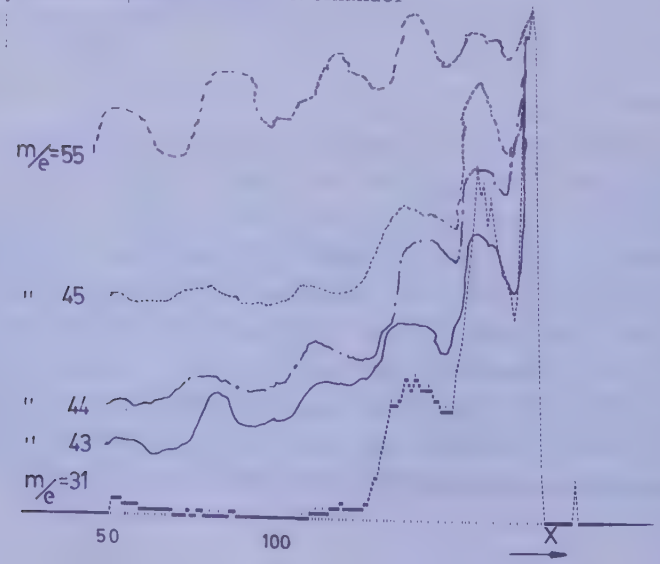


Abb.19: Massenchromatogramm für die Peaks m/e = 31, 43, 44, 45 und 55 ; nach steigenden Massenzahlen übereinander



is Massenchromatogramm für m/e = 28 (N_2) zeigt, daß offenbar auch N_2, enn auch in geringerem Maße, an der Oberfläche des Polymeren zunächst stgehalten und im Vakuum abgegeben wird. Da die Elementaranalyse inen nennenswerten N-Gehalt anzeigt, muß zumindest bei höherer Tempe-tur der Intensitätsanstieg gegenüber dem Gehalt der Luft durch thermo-idativ gebildetes CO (m/e = 28) hervorgerufen werden.

s Aromatenfragmention $C_7H_7^+$ (m/e = 91) tritt mit deutlicher Intensität Bereich von 140 bis 240°C auf.

s untersuchte Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) 05) enthält eindeutig H_2O und O_2 als Restgase, die sich trotz mehr-gigem Trocknen im Ölpumpenvakuum über P_4O_{10} nicht entfernen ließen.

s Vetreter der Polymeren mit substituierten Benzolkernen wurde das ly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) 0) untersucht. Zum besseren Vergleich wurden zunächst einige Unter-ndspektren ohne eingeführte Schubstange aufgenommen. Das N_2/O_2-rhältnis (100 : 26,7) zeigte die üblichen Abweichungen vom Durchschnitts-rt (siehe Untersuchungen des Polymeren 105) . Nach dem Einbringen r Probe bleibt die O_2-Intensität der N_2-Intensität über den gesamten reich von 30 bis 300°C gleichwertig äquivalent. Das läßt auf eine konti-erliche O_2-Abgabe und eine bei höherer Temperatur vielleicht durch $_3OH$ -Pyrolysebruchstücke verstärkte Intensität des (m/e = 32)-Peaks ließen. Der mit hoher Intensität oberhalb von 205°C auftretende (m/e=31)-eak (CH_3O) läßt in diesem Temperaturbereich das CH_3OH-Signal neben n des O_2 (beide m/e=32) möglich erscheinen.

ch N_2 wird offensichtlich adsorptiv gebunden. Dafür sprechen auch 0,2 0,4 Gew.% durch Elementaranalyse gefundener Stickstoff. Wasser /e=18) wird zunächst bei Raumtemperatur mit etwa 80 % Intensität(bezo-auf N_2) und später über den gesamten Temperaturbereich mit etwa % Intensität nachgewiesen.

Intensitäten für m/e = 43, 44, 45 steigen ab etwa 210°C und werden als

thermooxidative Bruchstücke interpretiert. Das Aromatenfragment mit m/e = 91 ($C_7H_7^+$) zeigt im Bereich von 140 bis 200°C seine höchste Intensität.

Ob das Signal für m/e = 40 , dessen Intensität bei steigender Temperatur zwischen 10 und 20 % (bezogen auf N_2) schwankt, dem Argon oder einem organischen Fragmention ($C_3H_4^+$) zuzuordnen ist, konnte durch Anwendung der hochauflösenden MS-Spektroskopie (peak-matching Verfahren) geklärt werden. Dabei wurde Argon durch ein Gaseinlaßsystem als Referenzsubst verwendet. Die Computerauswertung der exakten Massenbestimmung und die simultan registrierte Intensitätserhöhung des Ar^+-Peaks bei Zugabe von Argon als Referenzsubstanz bewies eindeutig die Abwesenheit von Ar im Restgas des Polymeren. Offenbar wird im Verlauf des pyrolytische Abbaus der Verbindung 110 der Kohlenwasserstoffrest $C_3H_4^+$ (Ber. 40,03 Gef. 40,03) bevorzugt abgespalten.

Das Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) (112) wurde als Vertreter der Poly(heteroarylenalkapolyenylene) einer Restgasbestimmung unterworfen. Das N_2/O_2-Verhältnis bleibt gegenüber dem des Untergrundes bis zum Beginn des thermooxidativen Abbaus bei etwa 200°C nahezu unverändert. Durch die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Polymere 112 unter Bildung oxidativer Bruchstücke sinkt die Intensität des O_2-Peaks gegenüber dem N_2-Signal oberhalb von 200°Cetwas ab. Damit scheint bewiesen, daß das Polymere nach über einjähriger Lagerung kein reversibel gebundenen O_2 enthält. Das Massenchromatogramm für m/e = 18 zeigt, daß Wasser reversibel gebunden vorkommt. Nach der Abgabe dieses Teils nimmt oberhalb von 200°C die Intensität des (m/e=18)-Peaks parallel mit denen anderer oxidativer Bruchstücke (m/e = 31,42,43,44) ausgeprägt zu. Bei Beginn und Ende des Temperaturprogramms ist das (m/e=18)-Signal das intensivste Signal der Spektren. Die hier gefundene Temperaturschwell für den thermooxidativen Abbau stimmt mit dem aus DTA-Messungen ermittelten Wert hervorragend überein. Der Verlauf des Totalionenstroms für den Zeitraum der Messung zeigt einen zunächst gleichmäßigen Gang.

)berhalb von 200°C steigt er sprunghaft an (pyrolytische Zersetzung). ;omit kann für das Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-'len) (112) nur Wasser als adsorbierter Stoff bestätigt werden. Die Elenentaranalysen zeigen ebenfalls, daß nur kleinere Mengen Wasser aufgenommen wurden. Die durch kristallographische Untersuchungen an Oligoneren festgestellte intermolekulare Wechselwirkung der Thiophen-S-Atome, önnte die geringe Adsorptionsneigung dieses Polymeren möglicherweise rklären.

.9.2. Die thermooxidative Beständigkeit der synthetisierten polymeren ubstanzen

uf Grund des starren Molekülgerüstes ist bei den Poly(arylenalkapolyeny-enen) und Poly(heteroarylenalkapolyenylenen) eine höher Erweichungs-emperatur als bei den Vergleichbaren gesättigten Polymeren zu erwarten. ie reaktiven C,C-Doppelbindungen wiederum bieten Angriffspunkte für den xidativen Abbau. Zur Bestimmung der thermooxidativen Beständigkeit urden die hergestellten Polymeren bei einer Aufheizrate von 4°C/min n Luft thermogravimetrisch untersucht. Die Ergebnisse wurden in den lgenden Tabellen zusammengefaßt.

ab. 39 : Die thermooxidative Beständigkeit der hergestellten all-trans-Poly(p-phenylenalkapolyenylene)

Kurzformel	Verb. Nr.	thermostabil in Luft bis [°C]
..-B-(-CH=CH-)....	116	260
..-B-(-CH=CH-)$_2$....	90	250
..-B-(-CH=CH-)$_3$....	102	270
..-B-(-CH=CH-)$_4$....	103	270
..-B-(-CH=CH-)$_5$....	104	260
..-B-(-CH=CH-)$_6$....	105	240

3- = p-Phenylen-

Tab. 40 : Die Thermostabilität der all-trans-Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenalkapolyenylene) und drei ausgewählter Poly(arylenbutadienylene)

Kurzformel	Verb. Nr.	thermostabil in Luft bis [°C]
...-Ph-(-CH=CH-)$_2$-....	91	280
...-Ph-(-CH=CH-)$_3$-....	106	260
...-Ph-(-CH=CH-)$_4$-....	108	260
...-Ph-(-CH=CH-)$_5$-....	109	240
...-Ph-(-CH=CH-)$_6$-....	110	240
...-B-CH=CH-C(CH$_3$)=CH-...	92	320
...-B-(-CH=CH-)$_2$-Ph-(-CH=CH-)$_2$-..	96	265
...-T-(-CH=CH-)$_2$-Ph-(-CH=CH-)$_2$-..	99	250

-Ph- = 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
-B- = p-Phenylen-
-T- = 2,5-Thienylen-

Tab. 41 : Die Thermostabilität der synthetisierten Poly(2,5-thienylenalkapolyenylene) und des Poly(2,5-furylenvinylens) (117)

Kurzformel	Verb. Nr.	thermostabil in Luft bis [°C]	Darstellungsart
...-T-(-CH=CH-)-....	22	250 300 330	nach WITTIG umgelagert nach SIEGRIST
...-T-(-CH=CH-)$_2$-...	23	220 250	nach WITTIG umgelagert
...-T-(-CH=CH-)$_3$-...	100	220	nach HORNER
...-T-(-CH=CH-)$_4$-...	101	220	nach HORNER
...-T-(-CH=CH-)$_5$-...	110	200	nach HORNER
...-T-(-CH=CH-)$_6$-...	112	200	nach HORNER
...-F-(-CH=CH-)-....	117	275	nach SIEGRIST

-T- = 2,5-Thienylen-
-F- = 2,5-Furylen-

Aus den Tabellen 39, 40 und 41 ist zu ersehen, daß die thermooxidative Beständigkeit der Poly(arylenalkapolyenylene) bzw. der Poly(2, 5-thienylenalkapolyenylene) mit wachsender olefinischer Kette abnimmt. Die steigende Zahl der reaktiven olefinischen Doppelbindungen bewirkt eine steigende O_2-Empfindlichkeit bei erhöhten Temperaturen. Die Poly(2, 5-dimethoxy-p-phenylenalkapolyenylene) sind beständiger als die analogen Poly(p-phenylenalkapolyenylene), und diese übertreffen die Poly(2, 5-thienylenalkapolyenylene) in ihrer Thermostabilität. Differenziertere Untersuchungen wurden für die Poly(2, 5-thienylenalkapolyenylene) in der Tabelle 41 dargestellt.

Die umgelagerten Produkte zeigen eine höhere thermooxidative Beständigkeit als ihre cis-Vinyleneinheiten enthaltenden Analogen. Aus sterischen Gründen verhalten sich cis-Vinyleneinheiten reaktiver als die energieärmeren trans-Vinylengruppen.

Im Stickstoffstrom beginnt der thermooxidative Abbau erst bei höheren Temperaturen als unter Luft. Die polymeren Verbindungen werden beim Erhitzen auf 800°C im Luftstrom nicht vollständig abgebaut. Die Substanzen graphitisieren unter den genannten Bedingungen und es verbleibt ein Rückstand bis zu 25 % der Einwaage. Die ermittelten Grenzen der Thermostabilität stimmen mit den massenspektrometrisch gefundenen Temperaturen (Restgasbestimmung) eines beginnenden thermooxidativen Abbaus gut überein.

Die Elementaranalysen der hergestellten Polymeren zeigen eine literaturbekannte z.T. beträchtliche Abweichung von den berechneten Werten. Das hat verschiedene Ursachen :

1) die Substanzen werden bei der analytischen Bestimmung unvollständig verbrannt (Graphitisieren)

2) die Verbindungen mit längerkettigen olefinischen Brücken zwischen den aromatischen Systemen nehmen bereits vor der analytischen Untersuchung O_2 und H_2O auf

3) Endgruppeneffekt

3.9.3. Die Bestimmung und Diskussion der elektrischen Eigenschaften der hergestellten Verbindungen

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromdunkelleitfähigkeit wurde mit Hilfe der von J.DANHÄUSER und G.MANECKE[27] beschriebenen Meßanordnung bei einer angelegten Spannung von 85 V und einem Elektrodendruck von 1500 kp cm^{-2} gemessen. Dabei wird die zu untersuchende Substanz zwischen zwei von einem Teflonring umhüllte Edelstahlelektroden mit polierten Kontaktflächen gebracht. Die gegen die hydraulische Presse durch Glimmerplatten isolierten Elektroden dienen gleichzeitig als Presswerkzeuge, was eine gute Kontaktierung gewährleistet. Aus pulverförmigen oder sehr feinkristallinen Substanzen werden mit ihrer Hilfe Tabletten von 0,2 - 1mm Dicke gepreßt.

Zunächst wird die Meßzelle mit einem elektrischen Mantelofen je nach dem Schmelzpunkt der Probe auf eine Temperatur bis zu etwa 160°C gebracht und dann absteigend bis Raumtemperatur die Gleichstromdunkelleitfähigkeit gemessen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Probe läßt sich nach folgender Gleichung berechnen :

$$\sigma = \frac{I \cdot d}{U \cdot q} \quad \left[\Omega^{-1} cm^{-1}\right] \qquad (A)$$

I = gemessene Stromstärke in A
U = angelegte Spannung in V
d = Dicke der Tablette in cm
q = Querschnittsfläche der Tablette in cm^2

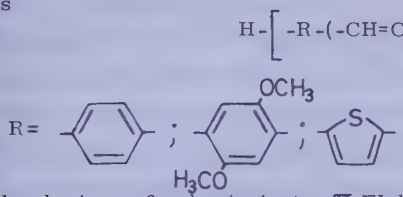
Organische Halbleiter sollten definitionsgemäß eine spezifische elektrische Leitfähigkeit im Bereich von 10^{+3} bis 10^{-15} $\Omega^{-1} cm^{-1}$ aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird durch die Gleichung,

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{-\frac{E}{2kT}} \qquad (B)$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} cm^{-1}$ bei der Temperatur T in °K ist, beschrieben. Neben einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit bei Belichtung und erhöhtem Elektrodendruck zeigen die organischen

Halbleiter die Entwicklung einer relativ hohen Thermospannung.

Die chemische Struktur der in dieser Arbeit behandelten Halbleiter des Typs



ist durch ein großes konjugiertes π-Elektronensystem mit koplanarer Konfiguration geprägt. Aus den graphischen Darstellungen, bei denen die Logarithmen der Leitfähigkeit gegen die reziproken Temperaturwerte aufgetragen wurden, konnten gemäß der Gleichung (B) die Werte für die thermische Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit aus der Steigung der Geraden ermittelt werden.

Die Leitfähigkeit einer Verbindung wird von drei Parametern wesentlich bestimmt:

1) der chemischen Struktur

2) der Konfiguration (cis, trans, Koplanarität des Systems)

3) dem kristallographischen Aufbau

Die gemessene elektrische Leitfähigkeit wird durch die Anzahl der elektrischen Ladungsträger (hier Elektronen) und deren Beweglichkeit bestimmt. Als Maß für die Zahl der Elektronen als elektrische Ladungsträger bietet sich z.B. die Anzahl Z der nichtbindenden Elektronen in einem $Å^3$ der Festsubstanz an. So zeigt das Stilben[162] 0,0542 , das 1,2-Di-2-thienyl-äthen 0,0758 [159], das 1,6-Diphenylhexatrien 0,0568 [165] und das N,N'-Bis(thenyliden)-hydrazin 0,091 [165] Elektronen/ $Å^3$.

Als Summe des intramolekularen und intermolekularen Widerstandes ergibt sich der messbare elektrische Widerstand ϱ ($\varrho = 1/\sigma$) . Der intramolekulare Anteil ist unmittelbar durch die chemische Struktur und die Konfiguration der Verbindung bedingt, während der intermolekulare Teil nur mittelbar durch diese Größen über die Festkörperordnung beeinflußt wird. Mit fallender Kristallordnung bzw. Kristallinität nimmt die Leitfähigkeit eines

Systems wegen des hohen intermolekularen Widerstandes ab.
Da die Energie des optischen Überganges (π,π^*) unabhängig von der Festkörperordnung durch die unter 1) und 2) genannten Parameter für die elektrische Leitfähigkeit beeinflußt wird, sind damit bereits die Grenzen eines Zusammenhanges der elektrischen und der optischen Übergangsenergie abzusehen. Nur wenn die elektrische Leitfähigkeit einer Reihe von Verbindungen durch den intramolekularen Ladungsträgertransport bestimmt ist, dürften die elktrische und optische Anregungsenergie übereinstimmen. De Gang der λ_{max}-Werte läßt dann einen direkten Schluß auf die elektrische Leitfähigkeit und thermische Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit zu. σ und E werden durch die chemische Struktur und Konfiguration gleichartig aber in unterschiedlichem Maße beeinflußt. Die diskutierten verschiedenen Mechanismen der Stromleitung in organischen Halbleitern tragen diesem komplizierten Zusammenwirken verschiedener Größen Rechnung.
Wir gehen davon aus, daß bei den Alkapolyenen das π-Elektronensystem als Grundlage der beobachteten elektrischen Leitfähigkeit dient. Der eindeutige Nachweis eines elektronischen Leitungsmechanismus kann durch Bestimmung des HALL-Effektes erbracht werden. Eine Ionenleitfähigkeit können wir für die hier vermessenen Substanzen weitgehend ausschließen.

Wie die Tabelle 42 zeigt haben die Anile eine geringe elektrische Leitfähigkeit und eine hohe thermische Anregungsenergie. Vergleichen wir das N-Cinnamylidenanilin (60) mit dem analogen 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15), so finden wir erwartungsgemäß eine schlechtere Leitfähigkeit und eine sehr viel höhere thermische Anregungsenergie. Die durch Verdrillung des Moleküls und durch die hohe Elektronegativität des N gestörte Konjugation erklärt diesen Sachverhalt.
Überraschend gut leitet das N-(6-Methyl-2-pyridylmethin)-p-chloranilin (123) gegenüber der analogen Thiophenverbindunge 121. Die thermische Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit zeigt eine der optischen

Übergangsenergie entgegengestzte Charakteristik.

Tab. 42 : Werte der elektrischen Leitfähigkeit und λ_{max}-Werte einiger synthetisierter Anile

Kurzformel	Verb. Nr.	$\sigma_{298°K}$ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	σ_∞ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	E [eV]	λ^{DMF}_{max} [nm]
CH_3-T-R	121	$9,6\cdot10^{-16}$	$6,6\cdot10^{3}$	2,23	336
CH_3-T-CH=CH-R	122	$2,9\cdot10^{-16}$	$3,7\cdot10^{11}$	3,21	357
T-T-R	118	$6,6\cdot10^{-16}$	$1,2\cdot10^{-3}$	1,45	382
CH_3-B-R	119	$2,4\cdot10^{-12}$	$1,7\cdot10^{-7}$	0,67	275
B-CH=CH-CH=N-B	60	$2,1\cdot10^{-16}$	$3,6\cdot10^{8}$	2,88	318 273
CH_3-P-R	123	$3,3\cdot10^{-13}$	$3,3\cdot10^{-1}$	1,42	292

-T- = 2,5-Thienylen-
-B- = p-Phenylen- bzw. Phenyl-
-P- = 2,6-Pyridylen-

R- = -CH=N- -Cl

Die homologen Reihen der Diphenylalkapolyene und der Dithienylalkapolyene (Tab.43) zeigen deutlich, daß die chemische Struktur nur eine der die Leitfähigkeit bestimmenden Größen ist. Nach der Struktur sollte man innerhalb der homologen Reihen mit steigendem m eine deutliche Leitfähigkeitssteigerung und Senkung der Aktivierungsenergie erwarten. Jedoch findet man diesen einheitlichen Gang der Leitfähigkeitskenndaten nicht. Offenbar erhalten wir immer dann,wenn die verschiedenen Faktoren ein Optimum bilden,ein Minimum der thermischen Aktivierungsenergie und meist eine besonders hohe Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. Am Verlauf der Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der chemischen Struktur erkennen wir, daß die verschiedenen Parameter einmal antagonistisch und einmal synergetisch wirken. In der Dithienylalkapolyen-Reihe finden wir eine günstige Kombination des ausgedehnten π-Elektronensystems mit den anderen die Leitfähigkeit bestimmenden Parameter offenbar beim 1,2-(2-Di-2-thienyl -äthen, beim 1,6- Di-2-thienyl -1,3,5-hexatrien (66) und

beim 1,12- Di-2-thienyl -1,3,5,7,9,11-dodecahexaen (73) und in der Diphenylalkapolyen-Reihe beim 1,10-Diphenyl-1,3,5,7,9-decapentaen (70) und beim 1,12-Diphenyl-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen (72). In den meisten Fällen ist die Leitfähigkeit der Thienylanalogen größer als die der entsprechenden Phenylverbindungen.

Tab. 43 : Werte der elektrischen Leitfähigkeit und λ_{max}-Werte der all-trans-Diphenylalkapolyene und der Di-2-thienylalkapolyene

Kurzformel	Verb. Nr.	$\sigma_{298°K}$ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	σ_{∞} $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	E [eV]	λ^{DMF}_{max} [nm]
B-4-B	15	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	1,51	332
CH_3-B-4-B-CH_3	64	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$9,2 \cdot 10^{4}$	2,69	338
B-6-B	28	$1,3 \cdot 10^{-17}$	$3,5 \cdot 10^{5}$	2,66	358
B-8-B	68	$5,5 \cdot 10^{-17}$	$6,6 \cdot 10^{-11}$	0,72	379
B-10-B	70	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,92	400
B-12-B	72	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	0,73	418
T-2-T [62]		$2,2 \cdot 10^{-13}$	-	0,95	343
T-4-T	18	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	1,10	363
CH_3-T-4-T-CH_3	44	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,11	372
T-6-T	66	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,81	383
T-8-T	69	$4,1 \cdot 10^{-15}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	1,51	403
T-10-T	71	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$8,6 \cdot 10^{9}$	1,19	420
T-12-T	73	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,93	436

-B- = p-Phenylen- bzw. Phenyl-
-T- = 2,5- Thienylen- bzw. 2-Thienyl-
z.B. -6- = Anzahl der CH-Gruppen

Die in der 2,5-Thienylenvinylenreihe gefundene Steigerung der Leitfähigke und das Absinken der thermischen Aktivierungsenergie mit wachsender Gliederzahl n [62], zeigt sich in der 2,5-Thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen-Reihe kaum. So tritt lediglich von den Oligomeren zum Polymeren 23 eine deutliche Leitfähigkeitssteigerung auf. Die thermische Anregungsenergie

inkt erwartungsgemäß für die 2,5-Thienylenbutadienylene mit der von
auf 3 und ≈10 wachsenden Zahl der Heteroaromaten-Einheiten.
as Poly(2,5-thienylenvinylen) hat eine bei Raumtemperatur um etwa eine
ehnerpotenz kleinere elektrische Leitfähigkeit als das Poly(2,5-thienylen-
1,3-butadien-1,4-ylen) (siehe Tab. 48). In der Reihe der Oligomeren sind
ie Vinylene den analogen Butadienylenen in der elektrischen Leitfähigkeit
eist überlegen. Ein einheitlicher Gang ist jedoch auch hier nicht erkennbar.

Bei den
weikernsystemen mit Butadienyleneinheiten leitet die Dithienylverbin-
ung 18 erwartungsgemäß (Elektronenüberschußaromat) besser als das
,4-Diphenyl-1,3-butadien, während das 2,5-Dimethoxyphenylanaloge 65
ine überraschend schlechte Leitfähigkeit mit hoher Aktivierungsenergie
ufweist (Tab. 44) .

ie durch Thiophensysteme hervorgerufene verbesserte Leitfähigkeit wird
icher nicht nur auf den π-Elektronenüberschuß zurückzuführen sein.
ristallographische Daten lassen zumindest für das 1,2-Di-2-thienyl-äthen
ne intermolekulare Wechselwirkung der S-Atome vermuten[159].
ie Modellverbindungen mit drei aromatischen Kernen zeigen die bessere
eitfähigkeit der 2,5-dimethoxy-kernsubstituierten Verbindungen gegen-
er der der analogen Verbindungen mit unsubstituierten Kernen. Die be-
its bei den Elektronenspektren beobachtete Sonderstellung der Dreikern-
steme mit außenstehenden Phenylringen wird hier wieder beobachtet.
iese Verbindung zeigt eine ungewöhnlich gute Leitfähigkeit bei niedriger
ktivierungsenergie. Ähnliche Beobachtungen konnten in der analogen
inylen-Reihe gemacht werden[26]. Für die elektrischen Eigenschaften ließe
ch dieser Effekt durch die eine hohe Kristallinität gewährleistenden Phe-
lringe in Kombination mit dem Elektronenüberschußaromaten Thiophen
klären. Die bei den Elektronenspektren beobachtete leichtere Anregbar-
it des Elektronensytems läßt jedoch auf eine Sonderstellung auf elek-
onischer Basis unabhängig von der Festkörperstruktur schließen.

Tab. 44 : Die Leitfähigkeitskenndaten für einige oligomere Butadienylene

Kurzformel	Verb. Nr.	$\sigma_{298°K}$ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	σ_∞ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	E [eV]
T-4-T	18	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	1,10
T-4-T-4-T[25)]	125	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	1,11
T-4-T-4-T-4-T	78	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	0,74
...-T-4-.....	23	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,67
Ph-4-Ph	65	$1,7 \cdot 10^{-15}$	$2,1 \cdot 10^{1}$	1,91
Ph-4-T-4-Ph	77	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,80
T-4-Ph-4-T	75	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,70
B-4-T-4-B[25)]	128	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,80
T-4-B-4-T	127	$7,2 \cdot 10^{-15}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	1,18

T = 2-Thienyl- bzw. 2,5-Thienylen-
B = Phenyl- bzw. p-Phenylen-
Ph = 2,5-Dimethoxyphenyl- bzw. 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
-4- = -CH=CH-CH=CH-

Auch bei den Azinen (Tab. 45) zeigt das Dreikernsystem mit den außenstehenden Phenylringen (Verbindung 85) eine in dieser Reihe relativ gute Leitfähigkeit bei erstaunlich niedriger thermischer Aktivierungsenergie. Bei den übrigen Azinen nimmt mit wachsender Zahl enthaltender Thiophensysteme die Leitfähigkeit zu. Die analogen Butadienylene zeigen grundsätzlich eine höhere Leitfähigkeit und eine niedrigere thermische Aktivierungsenergie. Eine mögliche Erklärung bietet das durch Verdrillung um die N-N-Bindung und durch die hohe Elektronegativität des Stickstoffs gestörte π-Elektronensystem.

Die Tabelle 46 vermittelt die Leitfähigkeitskenndaten verschiedener polymerer Butadienylene und ihrer Analoga. Sie bestätigt das bei Azinen und Azomethinen gewonnene Bild. Stickstoff in der olefinischen Kette bewirkt meist eine Erniedrigung der Leitfähigkeit und eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit, infolge gestörter Konjugation durch die Verdrillung um die N-Einfachbindung sowie die elektro-

nische Störung des π-Elektronensystems durch den stark elektronegativen Stickstoff.

Tab. 45 : Die Leitfähigkeitskenndaten einiger oligomerer Azine

Kurzformel	Verb. Nr.	$\sigma_{298°K}$ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	σ_∞ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	E [eV]
T-az-T	80	$3,9 \cdot 10^{-13}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,97
B-az-B-az-B	83	$1,5 \cdot 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,77
B-az-T-az-B	85	$8,7 \cdot 10^{-17}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	1,06
T-az-B-az-T	88	$5,4 \cdot 10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	2,17
T-az-T-az-T	89	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	1,25

T = 2-Thienyl- bzw. 2,5-Thienylen-
B = Phenyl- bzw. p-Phenylen-
-az- = -CH=N-N=CH-

Tab. 46 : Werte der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Butadienylene und ihrer Analoga

Kurzformel	Verb. Nr.	$\sigma_{298°K}$ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	σ_∞ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	E [eV]
...-B-4-.....	90	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{0}$	1,70
...-B-CH=N-N=CH-...[136]		$4,6 \cdot 10^{-15}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	1,44
...-B-CH=CH-C(CH$_3$)=CH-..	92	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$9,5 \cdot 10^{3}$	1,28
...-T-4-.....	23	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,67
...-T-CH=N-N=CH-...[136]		$1,7 \cdot 10^{-13}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	1,33
...-T-4-B-4-.....[136]		$1,0 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,89
...-T-4-Ph-4-.....	99	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,49
...-B-4-Ph-4-.....	96	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	1,08
...-Ph-4-.....	91	$7,6 \cdot 10^{-11}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	1,07
...-Ph-CH=N-N=CH-..[136]		$1,5 \cdot 10^{-16}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	0,65
...-CH=N-N=CH-....	115	$5,9 \cdot 10^{-14}$	$2,8 \cdot 10^{1}$	1,50
....-CH=CH-.....[164]		$4 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{1}$	1,80

-B- = p-Phenylen-
-T- = 2,5-Thienylen
-Ph- = 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
-4- = -CH=CH-CH=CH-

Wenn die Leitfähigkeit der Polymeren gegenüber den Modellsubstanzen mit zwei aromatischen Systemen nicht wesentlich gesteigert ist, so könnte das eine Folge der geringen Festkörperordnung der Polymeren(kleinere kristalline Bereiche, großer amorpher Anteil) sein.
Für verschiedene Proben des Poly(2,5-thienylenvinylens) (22) wurde gezeigt, daß die Substanzen mit der röntgenographisch belegten höheren Festkörperordnung auch den elektrischen Strom besser leiten[62].
Bei den polymeren Butadienylenen,die verschiedene Aromatensysteme enthalten, nimmt die Leitfähigkeit durch den Einbau des Thiophensystems gegenüber einem einheitlichen anderen Aromatensystem in der Polymerstruktur zu. In der Reihenfolge

p-Phenylen < 2,5-Dimethoxy-p-phenylen < 2,5-Thienylen

erweisen sich diese Systeme als leitfähigkeitssteigernd. Die niedrigste thermische Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit zeigt die Kombination des 2,5-Thienylen- mit dem 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-System.

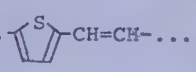
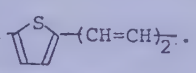
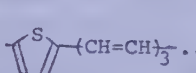
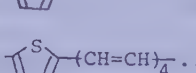
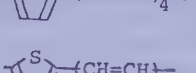
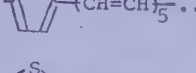
Die folgenden Tabellen 47 und 48 beinhalten im Widerspruch zu den Erwartungen von LAPITSKII[164], daß mit wachsender olefinischer Kettenlänge m zwischen den Aromatenbausteinen der Polymeren keine Leitfähigkeitssteigerung auftritt. In der Reihe der Poly(p-phenylenalkapolyenylene) und der Poly(2,5-thienylenalkapolyenylene) finden wir ein nahezu stetiges Ansteigen der Aktivierungsenergie mit steigendem m. Bei den Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenalkapolyenylenen) hat die Aktivierungsenergie E bei m=4 ein Minimum. Wie wir deutlich sehen bedeutet ein Minimum von E jedoch nicht, daß diese Verbindung bei Raumtemperatur die höchste Leitfähigkeit aufweist. Die Reihenfolge der leitfähigkeitserhöhenden Wirkung der verschiedenen Aromatensysteme bei analogen Polymeren ist die gleiche wie die bei den polymeren Butadienylenen gefundene.

ab. 47 : Leitfähigkeitswerte der Poly(p-phenylenalkapolyenylene) und der oly(2,5-dimethoxy-p-phenylenalkapolyenylene) sowie des Poly(furylenvinylens)

urzformel	Verb. Nr.	$\sigma_{298°K}$ $[\Omega^{-1}\,cm^{-1}]$	α $[\Omega^{-1}\,cm^{-1}]$	E [eV]
..-B-(CH=CH-)-...	116	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	1,54
..-B-(-CH=CH-)$_2$-..	90	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{0}$	1,70
..-B-(-CH=CH-)$_3$-...	102	$5,9 \cdot 10^{-19}$	$1,9 \cdot 10^{3}$	2,55
..-B-(-CH=CH-)$_4$-...	103	$1,9 \cdot 10^{-18}$	$4,9 \cdot 10^{3}$	2,54
..-B-(-CH=CH-)$_5$-...	104	$4,9 \cdot 10^{-19}$	$6,5 \cdot 10^{3}$	2,63
..-B-(-CH=CH-)$_6$-...	105	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{1}$	2,03
..-Ph-(-CH=CH-)-...[1]		$3,0 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,83
..-Ph-(-CH=CH-)$_2$-..	91	$7,6 \cdot 10^{-11}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	1,07
..-Ph-(-CH=CH-)$_3$-..	106	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,64
..-Ph-(-CH=CH-)$_4$-..	108	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,62
..-Ph-(-CH=CH-)$_5$-..	109	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,09
..-Ph-(-CH=CH-)$_6$-..	110	$4,8 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	1,23
..-F-CH=CH-.....	117	$6,0 \cdot 10^{-14}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	0,68

B- = p-Phenylen-
Ph- = 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-
F- = 2,5-Furylen-

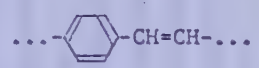
Tabelle 48: Leitfähigkeitswerte und Absorptionsmaxima der umgelagerten Thienylenpolymeren

Verbindung	Synthese nach	σ_{298K} [$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$]	σ_o [$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$]	E [eV]	λ^{KBr}_{max} [nm]
···  ···	WITTIG	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0.53	550
···  ···	WITTIG	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,67	510
···  ···	HORNER	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,56	560
···  ···	HORNER	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{+1}$	1,01	600
···  ···	HORNER	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{+1}$	1,22	550
···  ···	HORNER	$4,6 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{+2}$	1,98	560

Die Veränderung der elektrischen Kenndaten und der Lage der λ_{max}-Werte zweier Polymerer in Abhängigkeit ihrer Darstellungsart zeigt die Tabelle 49. Diese Messungen bestätigen zusammen mit spektroskopischen Daten den stereobegünstigten Ablauf der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion. Eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der umgelagerten Probe gegenüber dem WITTIG-Reaktionsprodukt um vier bis sechs Größenordnungen wurde auch bei oligomeren 2,5-Thienylenvinylenen beobachtet[122].

Die von D.D.ELEY[166] für einige Substanzen gefundene Übereinstimmung zwischen der thermischen Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit und der Energie des optischen Überganges ist wie eine Überschlagsrechnung ergibt und wie auch ein Vergleich der Leitfähigkeitswerte und der λ_{max}-Werte untereinander zeigt nicht gegeben.

Tab. 49 : Leitfähigkeitswerte und λ_{max}-Werte des Poly(2,5-thienylenvinylens) (22) und des Poly(p-phenylenvinylens) (116) in Abhängigkeit von ihrer Darstellungsweise

	σ_{298K} [$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$]	σ_o [$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$]	E [eV]	λ_{max}^{KBr} [nm]
WITTIG Reaktion				
Reactionsprodukt	$9,5\cdot10^{-13}$	$4,2\cdot10^{-5}$	0,91	520
nach der Umlagerung mit J_2	$3,8\cdot10^{-8}$	$9,1\cdot10^{-4}$	0,53	550
Stereobegünstigte WITTIG-Reaktion	$6,9\cdot10^{-9}$	$8,0\cdot10^{-6}$	0,36	550
				
WITTIG Reaktion				
Reactionsprodukt	$1,1\cdot10^{-17}$	$1,0\cdot10^{-6}$	1,8	400
umgelagertes Produkt	$2,0\cdot10^{-14}$	$1,5\cdot10^{-1}$	1,5	417
Stereobegünstigte WITTIG-Reaktion	$1,5\cdot10^{-11}$	$1,1\cdot10^{+3}$	1,6	410

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine und apparative Angaben zum spektroskopischen, analytischen und präparativen Teil der Arbeit

Mit drei Gerätetypen, dem Varian-M-66-Massenspektrometer mit Direkteinlaßsystem, dem MAT 111-GNOM und dem CH-5-DF für spezielle Probleme, wurden die Massenspektren aufgenommen. Für die spektroskopischen Untersuchungen im IR-Bereich wurde ein Perkin-Elmer-257-Gerät und für die im UV-und sichtbaren Bereich ein Beckmann-DK-2A Spektrometer verwendet. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian-A-60A-Kernresonanzspektrometer. Für die DTA-Untersuchungen wurde der Mettler-Thermoanalyser 2 verwendet.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin ausgeführt. Andere Reinheitsuntersuchungen und die Bestimmung der cis-trans-Isomerenverhältnisse wurden an einem Gaschromatographen Perkin-Elmer 900 durchgeführt.

Am Computer CD-Cyber 72 der Fa. CDC Control data erfolgten im Rechenzentrum der FU Berlin die HMO-Berechnungen nach einem Programm von Prof. Dr. W.Broser.

Zur Ermittlung der elektrischen Dunkelleitfähigkeit wurde in der von J. DANHÄUSER und G. MANECKE beschriebenen Apparatur[27] bei einem Druck von p=1500 kp/cm^2 und einer angelegten Gleichspannung von 85 V der durch die Substanzprobe fließende Strom in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Die Schmelzpunkte wurden mit der Kofler-Apparatur bestimmt und sind unkorrigiert. Bei den angegebenen Ausbeuten handelt es sich im allgemeinen um Rohausbeuten. Für die präparativen Aufgaben wurde eine Standartapparatur zusammengestellt, die sich bei Darstellungen im 5mmol

Maßstab für oligomere und polymere Verbindungen bewährte. Als Reaktionsgefäß diente ein 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der durch ein $CaCl_2$-Trockenrohr gegen die Außenatmosphäre abgesichert war. Ein Tropftrichter mit Druckausgleich ließ das Zutropfen gelöster Basen zur gerührten Reaktionsmischung zu. Der dritte Kolbenhals nahm das Gaseinleitungsrohr auf. Diese Apparatur, die das Arbeiten unter Inertgas und Feuchtigkeitsausschluß zuließ, wurde mit Hilfe eines mit einem Ölbad versehenen heizbaren Magnetrührers über ein angeschlossenes Kontaktthermometer, thermostatisiert. Gleichzeitig damit wurde das Rühren der Reaktionsmischung durch Zugabe eines Stabmagneten in das Reaktionsgemisch ermöglicht.
Der Namensgebung der Verbindungen wurden die IUPAC-Nomenklatur[167] und die Angaben von D. HELLWINKEL[168] zugrunde gelegt. Das Unterlassen der Namensgliederung durch Bindestriche führt zu einer gewissen Unübersichtlichkeit, entspricht jedoch den Regeln.

4.2. Die Beschreibung der Darstellungsmethoden der einzelnen Verbindungen

1) Darstellung der verwendeten Basen

1/1) Cs-tert.-Butanolat

Die 5g (37,6 mmol) Cs enthaltende Ampulle wurde in der Standartapparatur unter N_2-Schutzgas in 100 ml Äther gesprengt. Unter Rühren wurde dann eine ätherische Lösung von 2,8 g (37,6 mmol) tert. Butanol hinzugetropft. Die Mischung wurde 1 Stunde leicht erwärmt. Anschließend wurde ein Überschuß von 7,4 g (100 mmol) tert.- Butanol hinzugefügt und weitere zwei Stunden gerührt. Im Wasserstrahlpumpenvakuum wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Salz in quantitativer Ausbeute isoliert.

C_4H_9CsO (206,03)

1/2) Na-tert.-Butanolat

23 g (≈1 mol) metallisches Na, das sorgfältig von der anhaftenden NaOH- bzw. Na_2CO_3-Schicht befreit worden war, wurde mit 74g (≈1 mol) tert. Butanol in der beschriebenen Standartapparatur zusammengegeben. Nach etwa einstündigem Rühren unter N_2-Schutzgas wurde ein Überschuß von 100 ml tert. Butanol hinzugegeben und 3 h am Rückfluß gekocht. Im Wasserstrahlpumpenvakuum wurde das überschüssige tert. Butanol abgezogen. Das in quantitativer Ausbeute isolierte Na-tert.-Butanolat wurde bei 60 °C über P_2O_5 im Ölpumpenvakuum getrocknet.

C_4H_9NaO (96,11)

1/3) Li-tert.-Butanolat

Das Li-tert.-Butanolat wurde analog der Darstellung 1/2) hergestellt.

C_4H_9LiO (80,06)

1/4) Ba-tert.-Butanolat

Metallisches Ba wurde mit einem Überschuß tert. Butanol unter N_2-Schutzgas 6 h am Rückfluß gekocht. Das wie oben beschrieben (b)) in quantitativer Ausbeute gewonnene Reaktionsprodukt wurde im Ölpumpenvakuum bei 50°C über P_2O_5 getrocknet.

$C_8H_{18}BaO_2$ (283,57)

2) p-Methoxybenzylchlorid (4)

148g (1,24 mol) $SOCl_2$ wurden unter Kühlung zu 170g (1,23 mol) p-Methoxybenzylalkohol und 100g Pyridin gegeben. Die Temperatur mußte dabei unter 30°C gehalten werden (Eisbad). Dann wurde die Reaktionslösung 2,5 h bei einer Temperatur von ≈20°C gerührt und anschließend 30 min mit aufgesetztem Rückflußkühler auf 80°C erhitzt. Die Lösung wurde im Scheidetrichter mit Diäthyläther mehrmals ausgeschüttelt. Aus den abgetrennten und vereinigten ätherischen Lösungen wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand dreimal mit je 50ml H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und über eine Kolonne im Vakuum fraktioniert destilliert (Kp_{15} = 116-20°C).

C_8H_9ClO (156,61)

) Allgemeine Arbeitsvorschrift A zur Darstellung von 4-Methoxy-4`-nitrostilben (1)

n der beschriebenen Standartapparatur wurden 2,09g (5mmol) p-Methoxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid (2)[57] und 1,36g (5mmol) Na-α-Hydroxy-p-nitro-α-toluolsulfonat (6) unter Variation der Lösungsmittel, er Basen und der Zeit zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt urde jeweils bei 70°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

3/1a) Die Komponenten wurden in 40ml abs. DMF gelöst. Bei der ugabe von 1,1g (10mmol) K-tert.-Butanolat verfärbte sich die Lösung unkelgrün. Die Suspension wurde drei Stunden bei 85°C gerührt. Danach urden weitere 1,1g (10mmol) K-tert.-Butanolat hinzugegeben und die ösung 12 h bei Zimmertemperatur gehalten. Die anorganischen Salze urden abfiltriert und das Filtrat 1:1 mit Wasser versetzt. Der ausgeockte Niederschlag wurde nach etwa 15-20 min abfiltriert und sorgfältig it Wasser und wässrigem Äthanol gewaschen.

usb. 0,9g (72 %d.Th.), Fp 122-27°C

3/1b) Die analoge Führung der Reaktion bei Zugabe von zunächst ,1g (10mmol) K-tert.-Butanolat, 30minütigem Rühren bei Zimmertempeatur, erneuter Zugabe von 0,5g (4,5mmol) K-tert.-Butanolat und 2,5stündigem Rühren bei 75°C führte bei gleicher Aufarbeitung wie bei 1a) zu einer usb. von 1,2g (96 %d.Th.) des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) mit dem p der reinen trans-Form von 127-30°C.

3/2b) Die Ausgangsverbindungen wurden analog 1b) jedoch in abs. HF als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Die sich grün färbende ösung wurde dabei am Rückfluß gekocht.

usb. 0,4g (32 %d.Th.), Fp 80-135°C

3/3a) Die Reaktion wurde analog 1a) jedoch in DMSO als Lösungsittel durchgeführt. Dabei trat eine grüne Ylidfärbung auf.

usb. 0,8g (62 %d.Th.), Fp 88-145°C

3/3b) Die Umsetzung erfolgte analog der Darstellung 1b) jedoch i abs. DMSO.

usb. 1,05g (83 %d.Th.), F 80-124°C

3/4a) Die Reaktion wurde analog der Umsetzung 1a) jedoch in abs. HMPT als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei konnte eine rotbraune Verfärbung (Ylidfärbung) beobachtet werden. Als Reaktionsprodukt fiel ein braunes teeriges Produkt mit einem Schmelzpunkt von 68-100°C an.

3/5b) Die Darstellung des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) erfolgte analog der unter 1a) beschriebenen Methode jedoch in abs. Benzol als Lösungsmittel. Während der Umsetzung trat zunächst eine grüne Ylidfärbung auf , die verblasste und mit der Bildung eines flockigen gelben Niederschlages völlig verschwand.

Ausb. 0,95 g (75 %d.Th.), Fp 98-123°C

3/6b) Die Reaktion wurde analog der Darstellung 1b) jedoch in abs. Äthanol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Suspension wurde dabei 2,5 h am Rückfluß gekocht. Es konnten 0,42g (33 %d.Th.) der Verbindung 1 mit einem Schmelzpunkt von 126-130°C erhalten werden. Durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Benzol konnte eine zweite, ölige Fraktion von 0,80g (63 %d.Th.) isoliert werden.

3/7a) In der beschriebenen Apparatur wurden 2,09g (5mmol) p-Methoxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid (2)[57] und 1,36g (5mmol) Na-α-Hydroxy-p-nitro-α-toluolsulfonat (6) mit 2,2g (20mmol) K-tert.-Butanolat als Base in 50ml Testbenzin 18h am Rückfluß gekocht. Dann wurde die Lösung filtriert, das Filtrat eingeengt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und sorgfältig mit Wasser und wässrigem Methanol gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,4g (32 %d.Th.) eines gelben feinkristallinen Materials mit dem Fp von 131-35°C.

3/8a) Die Umsetzung wurde analog der Darstellung 1a) jedoch unter Variation der Base mit zweimal je 0,54 g (10mmol) $NaOCH_3$ durchgeführt. Dabei konnte eine grüngelbe Ylidfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden.

Ausb. 0,2 g (16 %d.Th.), Fp 95-127°C

3/8b) Die Ausgangsverbindungen wurden analog der Umsetzung 1b) mit 0,54 g (10mmol) und weiteren 0,30 g (5,7mmol) $NaOCH_3$ zur Reaktion

ebracht.

usb. 0,50 g (42 % d.Th.), Fp 100-130°C

3/9a) Die Darstellung wurde analog der Reaktion 1a) aber mit OCH_3 gelöst in CH_3OH durchgeführt. Insgesamt wurden etwa 30 ml der asenlösung (2g K in 100 ml CH_3OH) bis zum dauerhaft basischen pH-Wert u den in DMF gelösten Ausgangsverbindungen getropft. Dabei verfärbte ich die Reaktionslösung intensiv gelb.

usb. 0,55 g (48 % d.Th.), Fp 100-122°C

3/9b) Bei der Durchführung der Umsetzung analog der Darstellung) mit 0,70 g (10mmol) und weiteren 0,32 g (4,5mmol) $KOCH_3$ zeigte sich ne Grünfärbung der Lösung. Die feste Base wurde portionsweise in die eaktionslösung eingetragen.

usb. 0,80 g (65 % d.Th.), Fp 126-30°C

3/10a)Die Darstellung erfolgte analog der Methode 1a) mit zwei- al je 0,80 g (10mmol) Li-tert.-Butanolat. Eine rötlich gelbe Verfärbung er Reaktionslösung bei Ablauf der Umsetzung war zu beobachten.

usb. 0,65 g (51 % d.Th.), Fp 100-123°C

3/10b) Die Durchführung der Reaktion gemäß 1b) mit 0,80 g 0mmol) und weiteren 0,36 g (4,5mmol) Li-tert.-Butanolat ergab eine usbeute von 0,25 g (20 % d.Th.) in der 1. Fraktion und durch Ausäthern er Mutterlauge weitere 0,80 g einer flüssigen 2. Fraktion (64 % d.Th.). p der 1. Fraktion 127-30°C

3/11a) Die Umsetzung erfolgte analog der Darstellung 1a) jedoch it zweimal je 0,96 g (10mmol) Na-tert.-Butanolat als Base unter Auf- eten einer grüngelben Verfärbung der Reaktionsmischung.

usb. 0,60 g (47 % d.Th.), Fp 112-128° C

3/11b) Die Reaktion wurde gemäß der Vorschrift 1b) mit 0,96 g 0mmol) und weiteren 0,43 g (4,5mmol) Na-tert.-Butanolat durchgeführt.

usb. 0,70 g (58 % d.Th.), Fp 127-30°C

3/12a) Unter Verwendung von zweimal je 2,06 g (10mmol) Cs-tert.- Butanolat als Base analog der Darstellung 1a) konnte eine grüne Verfär-

bung, die augenblicklich nach ihrem Entstehen wieder verblaßt, beobachtet werden. Es fielen 0,50 g (39 % d.Th.) des gelben feinkristallinen Produktes mit einem Schmelzpunkt von 126-28°C an.

3/12b) Das 4-Methoxy-4`-nitrostilben (1) wurde analog der Darstellung 1b) mit 2,06 g (10 mmol) und weiteren 0,93 g (4,5 mmol) Cs-tert.-Butanolat hergestellt.

Ausb. 0,95 g(75 % d.Th.), Fp 123-129°C

3/13a) Die Reaktion wurde gemäß der Darstellung 1a), jedoch mit zweimal je 1,41 g (5 mmol) Ba-tert.-Butanolat als Base, durchgeführt. Die grüngelbe Verfärbung schlug dabei schnell in die gelbe Farbe des Endproduktes um.

Ausb. 0,60 g (47 % d.Th.), Fp 92-124°C

3/13b) Die Umsetzung der Ausgangskomponenten erfolgte analog der Reaktion 1b) mit 1,41 g (5 mmol) und nochmals 0,64 g (2,3 mmol) Ba-tert.-Butanolat.

Ausb. 0,53 g (42 % d. Th.), Fp 88-127°C

3/14b) Die Darstellung erfolgte gemäß der Vorschrift 1b) jedoch mit einer einmaligen Basenzugabe von 0,86 g (7,7 mmol) K-tert.-Butanolat.

Ausb. 0,46 g (36 % d.Th.), Fp 85-100°C

3/15b) Die Umsetzung wurde analog der Darstellung 1b) jedoch unter Variation der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur auf 1 h bei 50°C durchgeführt.

Ausb. 1,05 g (82 % d.Th.), Fp 128-30°C

$C_{15}H_{13}NO_3$ (255,28)

NMR-Spektrum S. 91 ; IR-Spektrum Tab. 17, S. 100; Elektronenspektrum Tab. 33, S.121 ;

MS-Spektrum ; m/e (%) : 255(M^+; 7) ; 240($[M^+-CH_3]$; 69) ; 225($[M^+-NO]$; 10) ; 224($[M^+-OCH_3]$; 46) ; 209($[M^+-NO_2]$; 7) ; 152($C_{12}H_8^+$; 27) ; 121 ($C_8H_9O^+$; 49) ; 105($C_7H_5O^+$; 28) ; 89($C_7H_5^+$; 48) ; 77($C_6H_5^+$; 100)

4) Allgemeine Darstellungsvorschrift B für 4-Methoxy-4`-nitrostilben (1)
In der beschriebenen Standartapparatur wurden 2,09 g (5 mmol) p-Methoxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid (2)[57] und 0,75 g (5 mmol) p-Nitrobenzaldehyd (3) in Gegenwart einer Base umgesetzt. Bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel wurde nach beendeter Reaktion (0,5 h bei Zimmertemperatur, dann 2,5 h bei 75°C) und Abfiltrieren der anorganischen Salze die Mutterlauge 1:1 mit Wasser verdünnt. Der ausgeflockte gelbe Niederschlag wurde nach 20 -30 min abfiltriert und sorgfältig mit Wasser und wässrigem Methanol gewaschen. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei 60°C im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 getrocknet.

4/1) Die Umsetzung erfolgte gemäß 4) mit 1 g (9 mmol) K-tert.-Butanolat als Base in technisch reinem DMF als Reaktionsmedium. Es wurden 0,4 g (31 % d.Th.) des Reaktionsproduktes mit einem Schmelzpunkt von 102-120°C erhalten. Durch Extrahieren der Mutterlauge mit Benzol und Einengen der vereinigten Benzolphasen konnten weitere 0,8 g (62 % d.Th.) der Substanz mit einem Fp von 80-110°C isoliert werden. Die vereinigten und in Benzol aufgenommenen Niederschläge zeigten gaschromatographisch ein cis-trans-Verhältnis von etwa 40:60 .

4/2) Die Darstellung erfolgte analog der Vorschrift 4) in 40 ml technisch reinem DMF mit nur 0,65 g (5,8 mmol) K-tert.-Butanolat als Base. Ausb. 0,48 g (38 % d.Th.), Fp 105-25°C

4/3) In 100 ml abs. DMF wurden die Ausgangsverbindungen 2 und 3 mit der Festbase "AC 50/OH lewasorb" (Bayer Leverkusen) 6 h auf 50°C gehalten und weitere 12 h bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde die Mischung filtriert, das Filtrat auf 40 ml eingengt und wie unter 4) aufgearbeitet. 0,3 g (32 % d.Th.) des Reaktionsproduktes 1 mit einem Fp von 125-29°C wurden auf diesem Wege und weitere 0,5 g (54 % d.Th.) einer zunächst flüssigen Fraktion, die später erstarrte, wurden durch das Extrahieren der Mutterlauge mit Diäthyläther erhalten.

4/4) Die Ausgangsverbindungen wurden gemäß der Vorschrift 4) jedoch in abs. Äthanol mit 1,34 g (12 mmol) K-tert.-Butanolat als Base um-

gesetzt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung fiel ein kräftig gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und sorgfältig mit Wasser und wässrigem Methanol gewaschen wurde.

Ausb. 0,5 g (52 % d.Th.), Fp 112-30°C

4/5) Gemäß der Vorschrift 4) wurden die Ausgangsverbindungen 2 und 3 in technisch reinem DMF in Gegenwart von 0,4 g(2,5mmol) $Na_2S_2O_5$ und 1,8 g (16 mmol) K-tert.-Butanolat zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfogte nach der gleichen allgemeinen Vorschrift.

Ausb. 0,95 g (75 % d.Th.), Fp 130-32°C

4/6) Die Umsetzung der Reaktionspartner 2 und 3 entsprechend den Angaben unter 4) führte in 40 ml abs. DMF in Gegenwart von 0,52 g (5 mmol) $NaHSO_3$ (aus 0,48 g $Na_2S_2O_5$ und wenige Tropfen H_2O) und 1,8 g (16 mmol) K-tert.-Butanolat in 85%iger Ausbeute zum gewünschten Reaktionsprodukt. (Fp 132-34°C)

5) pH-kontrollierte Darstellung des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1)

5/1) In der beschriebenen Standartapparatur wurden 2,09 g (5 mmol) p-Methoxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid (2) und 1,36 g (5 mmol) Na-α-Hydroxy-p-nitro-α-toluolsulfonat (6) in 100 ml abs. DMF gelöst. Durch Verwendung eines CLAISEN-Aufsatzes konnte zusätzlich zum N_2-Einleitungsrohr die pH-Elektrode funktionsgerecht in den Dreihalskolben eingeführt werden. Der Kolben wurde nun auf 75°C temperiert. Zu der gerührten Lösung wurde nun aus einer Bürette die Basenlösung (1,57 g = 14 mmol K-tert.-Butanolat in 38 ml Äthanol/DMF) getropft und der pH-Wert in Abhängigkeit von der Basenmenge registriert.

5/2) Analog der Beschreibung der Versuchsanordnung in 5/1) wurde eine Kurve für 2,09 g (5 mmol) p-Methoxybenzyltriphenylphosphoniumchlorid (2) und 0,75 g (5 mmol) p-Nitrobenzaldehyd (3) in 100 ml abs. DMF aufgenommen. Als Basenlösung wurde die Lösung von 0,78 g (7 mmol) K-tert.-Butanolat in 33,5 ml Äthanol/DMF verwendet.

) Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung von Na-α-Hydroxy-
ulfonaten aus Aldehyden

6A) Die festen Aldehyde wurden in wenig Äthanol oder Dioxan
elöst, die flüssigen Aldehyde direkt zu einer gesättigten Lösung von $NaHSO_3$
Wasser gegeben. Nach längerem Rühren und Stehenlassen über Nacht fiel
n weißer kristalliner Niederschlag. Dieser wurde auf der Fritte trocken-
saugt und gründlich mit $NaHSO_3$-Lösung und Alkohol gewaschen. Das
rodukt wurde anschließend bei 50°C über P_2O_5 getrocknet.

6B) Bei sehr empfindlichen Aldehyden bzw. Aldehyden deren
ntsprechenden Na-α-Hydroxysulfonate auch in $NaHSO_3$-Lösung recht gut
slich waren wurden äquivalente Mengen des gereinigten, in Äthanol ge-
sten Aldehyds mit dem in Wasser gelösten $Na_2S_2O_5$ vereinigt und an-
hließend gefriergetrocknet. Auf diese Weise konnten die Na-α-Hydroxy-
lfonate aus dem Mucondialdehyd (54), dem Methylglyoxal (95), dem
-Nitrobenzaldehyd (3) und dem 2,5-Thiophendicarbaldehyd hergestellt
erden.

) Dinatrium-(1,6-dihydroxy-1,6-hexa-1,4-diendisulfonat)

95 g (5 mmol) $Na_2S_2O_5$ wurden in etwa 10 ml dest. Wasser gelöst und ge-
äß der Vorschrift 6B) umgesetzt. Dazu wurde zu der Lösung unter
ühren 0,55 g (5 mmol) Mucondialdehyd (54) gelöst in wenig Alkohol hinzu-
tropft. Diese Mischung wurde bei 4°C gefriergetrocknet und ergab in
uantitativer Ausbeute das beigefarbene hygroskopische Na-α-Hydroxysulfo-
t mit einem Fp>300°C.

$C_3H_8Na_2O_8S_2 \times 2\,H_2O$ (354,25)

er. C 20,35 H 3,41

f. C 19,91 H 2,94

-Spektrum S. 98

Na-α-Hydroxy-p-nitro-α-toluolsulfonat (6)

e Darstellung erfolgte nach den Vorschriften 6A) und 6B) aus p-Nitro-
nzaldehyd (3) und $Na_2S_2O_5$.

$C_7H_6NNaO_6S$ (255,19)

Ber.	C 32,95	H 2,37	N 5,49	S 12,57
Gef.	C 32,27	H 2,42	N 5,08	S 12,05

IR-Spektrum S.98

9)Allgemeine Darstellungsvorschriften zur Herstellung verschiedener Alkapolyene

9A) WITTIG-Reaktion-- In der eingangs beschriebenen Standartapparatur wurden äquivalente Mengen des Aldehyds und des WITTIG-Salzes in Äthanol oder DMF gelöst. Zu dem gerührten Reaktionsgemisch unter N_2-Schutzgas wurde dann portionsweise die feste Base K-tert.-Butanolat gegeben bzw. bei gelösten Basen die Basenlösung hinzugetropft. Die Reaktionsmischung wurde etwa 4-6 h bei Zimmertemperatur gehalten und darauf folgend etwa 2 h auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde soviel Wasser hinzugegeben bis eine etwa 60%ige alkoholische Lösung vorlag. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, gewaschen und aus dem jeweils günstigsten Lösungsmittel umkristallisiert. Durch 6stündiges Kochen in abs. Xylol in Gegenwart einer katalytischen Jodmenge konnten die Verbindungen bei Bedarf in ihre all-trans-Form umgelagert werden.

9B) "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion-- In der bewährten Standartapparatur wurden äquivalente Mengen des WITTIG--Salzes und des Na-α-Hydroxysulfonats in abs. DMF suspendiert. In das gerührte Reaktionsgemisch wurde portionsweise festes K-tert.-Butanolat eingetragen. Dann wurde die Reaktionslösung auf ca. 75°C erwärmt und 1-2 h bei dieser Temperatur belassen. Das erkaltete Gemisch wurde im Verhältnis 1:1 bis 1:1,5 mit Wasser versetzt, der erhaltene Niederschlag abfiltriert und sorgfältig mit Wasser und wenig 60%igem Äthanol gewaschen. Je nach Reinheitsgrad des Reaktionsproduktes wurde bei Bedarf aus dem jeweils günstigsten Lösungsmittel umkristallisiert.

9C) PO-aktivierte Olefinierung-- In der eingangs beschriebenen Standartapparatur wurden äquivalente Mengen eines Phosphonats bzw. Phosphinoxides und des gewählten Aldehydes in abs. Benzol, abs. Toluol oder abs. DMF gelöst. In die unter N_2 befindliche und über den gesamten

Verlauf gerührte Reaktionslösung wurde die entsprechende Menge festes K-tert.-Butanolat eingetragen. Bei Verwendung der unpolaren Lösungsmittel wurde 8-12 h am Rückfluß gekocht, dann mit 15%iger CH_3COOH neutralisiert und das bereits ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert. Durch Einengen der organischen Phase und Aufnahme der nun konzentrierten Lösung mit Äthanol oder Methanol konnte meist eine weitere Fraktion des Rohproduktes gewonnen werden. Je nach Reinheitsgrad wurde anschließend aus dem jeweils günstigsten Lösungsmittel umkristallisiert. Bei der Verwendung von DMF als Reaktionsmedium wurde das Gemisch der Ausgangskomponenten 2-3 h auf ca. 60°C erwärmt und dann analog aufgearbeitet. Wurden Phosphinoxide als PO-Verbindung bei der Reaktion eingesetzt, so wurde nach ihrer Beendigung mit Wasser anstatt der verd. Essigsäure aufgenommen. Die Aufarbeitung erfolgte analog.

.0) Stilben (10)[59]

10/1) Aus 3,9 g (10mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid 9)[60] und 1,1 g (ca. 10 mmol) Benzaldehyd (25) wurde gemäß 9A) in 50 nl abs. DMF mit 2,2 g (20 mmol) K-tert.-Butanolat das Stilben (10) hergestellt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung 1:1 mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag dann abfiltriert. Ausb. 0,81 g 45 % d.Th.), Fp 122°C ; und 0,90 g (50 % d.Th.) ölig festes Produkt, das durch Extraktion der Mutterlauge mit Benzol und Einengen der Benzolphase gewonnen wurde.

$_{14}H_{12}$ (180,25)

10/2 1,14 g (5 mmol) Na- -Hydroxytoluolsulfonat (8) und 1,94 (5 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (9) wurden analog der Vorschrift 9B) in 100 ml abs. DMF mit 1,6 g (14,5 mmol) K-tert.-Butanolat zur Reaktion gebracht und nach der Vorschrift aufgearbeitet.

usb. 0,65 g (70 % d.Th.), Fp 125-26°C

10/3) Die Darstellung wurde genau wie in 10/2) beschrieben aber mit einem Basenunterschuß, 0,89 g (8 mmol) K-tert.-Butanolat, durchgeführt.

Ausb. 0,29 g (33 % d.Th.)

10/4) 1,14 g (5 mmol) Benzylphosphonsäurediäthylester (24)[79] und 0,53 g (5 mmol) Benzaldehyd (25) wurden in 50 ml abs. DMF mit 0,45 g (4 mmol)! K-tert.-Butanolat gemäß der Vorschrift 9 C) umgesetzt.
Ausb. 0,50 g (~55 % d.Th.), Fp 114-22°C und 0,15 g (17% d.Th.) einer flüssigen große Anteile von cis-Stilben enthaltenden Fraktion.

10/5) Hier wurden 1,14 g (5 mmol) Na-α-Hydroxytoluolsulfonat (8) und 1,20 g (ca. 5 mmol) Benzylphosphonsäurediäthylester wurden analog 9 C) zur Reaktion gebracht. Die Verwendung des Na-α-Hydroxytoluolsulfonates (8) statt des freien Aldehyds führte zu 0,9 g (100 % d.Th.) Stilben (10) mit dem Fp 120-24°C.

10/6) 1,44 g (5 mmol) Benzyldiphenylphosphinoxid (29)[82] und 1,19 g (5,2 mmol) Na-α-Hydroxytoluolsulfonat wurden in 50 ml abs. DMF mit 2,2 g (~20 mmol) K-tert.-Butanolat 8 h bei 80°C und 16 h bei Zimmertemperatur analog der Vorschrift 9 C) umgesetzt.
Ausb. 0,9 g (~100 % d.Th.), Fp 126-27°C

10/7) Der gleiche Reaktionsansatz wie unter 10/6) beschrieben wurde in 100 ml abs. Testbenzin 24 h am Rückfluß gekocht, dann filtriert und das Filtrat auf etwa 5 ml eingeengt. Aus dieser Lösung fiel das Stilben (10) in Form weißer Schuppen aus.
Ausb. 0,2 g (22 % d.Th.), Fp 126-27°C

11) 4,4`-Dimethylstilben (13)[63]

11/1) 0,60 g (5 mmol) p-Tolylaldehyd und 2,24 g (5 mmol) p--Xylyltriphenylphosphoniumbromid (12)[61] wurden in 40 ml abs. DMF mit 1,1 g (~10 mmol) K-tert.-Butanolat als Base gemäß der Vorschrift 9 A) umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung im Verhältnis 1:1,5 mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag dann abfiltriert.
Ausb. 0,81 g (79 % d.Th.), Fp 150-70°C
$C_{16}H_{14}$ (206,29)

11/2) Bei der Darstellung nach der Vorschrift 9 B) wurden 1,21 g (5 mmol) Na-α-Hydroxy-p-xylolsulfonat (11) und 2,24 g (5 mmol) p-Xylyltriphenylphosphoniumbromid (12) mit 1,6 g (14,5 mmol) K-tert.-Butanolat als Base in die Reaktion eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben.

Ausb. 0,92 g (89 % d.Th.), Fp 180°C

(12) 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15)[64]

12/1) Aus 0,71 g (2,5 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxy-1,2-äthandisulfonat (19) und 2,17 g (5 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumbromid wurden in Äthanol als Suspensionsmittel mit ca. 1,6 g (14,5 mmol) K-tert.-Butanolat analog der Vorschrift 9 B) 25 mg (48,5 % d.Th.) des trans-trans-Produktes erhalten (Fp 151°C) .

$C_{16}H_{14}$ (206,29)

Ber.	C 93,16	H 6,84
Gef.	C 93,02	H 6,68

MS-Spektrum S.88, IR-Spektrum S.102, Elektronenspektrum S.118

12/2) Aus 0,66 g (5 mmol) Zimtaldehyd und 1,95 g (5 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (9)[60] wurde analog der Vorschrift 9 A) mit 1,00 g (8,9 mmol) K-tert.-Butanolat das 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15) in 53%iger Ausbeute hergestellt. Der Schmelzpunkt des Isomerengemischs liegt bei 145-46°C. Beim Abweichen von der standardisierten Aufarbeitung und Extraktion der Mutterlauge mit Benzol läßt sich eine weitere Fraktion mit einem hohen cis-Anteil der Verbindung isolieren.

12/3) Die Darstellung des Butadiens 15 wurde auch nach der Vorschrift 9 B) aus 1,18 g (5 mmol) Na-1-Hydroxy-3-phenyl-2-propen-1-sulfonat (14) und 1,94 g (5 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (9) vorgenommen. Als Base wurde dabei 1,6 g (14,5 mmol) K-tert.-Butanolat hinzugegeben.

Ausb. 0,62 g (60 % d.Th.), Fp 148°C

12/4) 2,14 g (5 mmol) Äthylen-bis(diphenylphosphinoxid) (30)[75] und 2,26 g (10 mmol) Na-α-Hydroxytoluolsulfonat (8) wurden mit 4,8 g

(≈42 mmol) K-tert.-Butanolat in 80 ml trocknem Testbenzin analog der Vorschrift 9C) umgesetzt. Nachdem die Lösung 12 h auf 150°C gehalten worden war, wurde weitere 12 h bei Zimmertemperatur gerührt, mit Wasser versetzt und die organische Phase schließlich abgetrennt. Beim Einengen des Filtrats fielen 0,55 g (54 % d.Th.) des Produkts mit dem Fp 152-53°C an.

13) 1,4-Di-2-thienyl-1,3-butadien (18)[25]

13/1) In der bewährten Standartapparatur wurde das Butadien 18 aus 0,61 g (2,5 mmol) Na-1-Hydroxy-3-thien-2-yl-2-propen-1-sulfonat (16) und 1,00 g (≈2,5 mmol) 2-Thenyl-triphenylphosphoniumchlorid (17)[62] in 80 ml abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base hergestellt. Dazu wurde solange die feste Base in das Reaktionsgemisch eingetragen bis die Ylidfarbe bestehen bleibt. Die weitere Behandlung erfolgte gemäß der Vorschrift 9B). Die Ausbeute betrug 0,45 g (81 % d.Th.) der feinkristallinen Verbindung mit dem Schmelzpunkt der trans-trans-Form von 173-174°C.

$C_{12}H_{10}S_2$ (218,34)

MS-Spektrum S.89, IR-Spektrum S.104, Elektronenspektrum S.118

13/2) Analog der Vorschrift 9 B) wurde aus 1,5 g (5 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxy-1,2-äthandisulfonat (19) und 3,9 g (10 mmol) 2-Thenyltriphenylphosphoniumchlorid (17) in 80 ml abs. DMF mit K-tert.-Butanolat als Base die Verbindung 18 synthetisiert. Es wurde solange festes K-tert.-Butanolat in die Lösung eingetragen bis die Ylidfärbung dauerhaft bestehen blieb. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 9 B) beschrieben.

Ausb. 0,95 g (85 % d.Th.), Fp 170-72°C

13/3) 2,34 g (10 mmol) 2-Thienylmethanphosphonsäurediäthylester (26)[80] und 1,51 g (5 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxy-1,2-äthandisulfonat (19) reagierten nach Zugabe von 4,8 g (40 mmol) K-tert.-Butanolat gemäß der allgemeinen Vorschrift 9 C) in abs. DMF in nur 4,9%iger Ausbeute (53 mg) zum Produkt 18.

Fp 176-80°C

13/4) 1,07 g (2,5 mmol) Äthylen-bis(diphenylphosphinoxid) (30) und 1,00 g (5 mmol) Na-α-Hydroxy-2-methylthiophensulfonat (31) wurden

in der Standartapparatur mit 2,4 g (20 mmol) K-tert.-Butanolat in 40 ml abs. DMF nach der Vorschrift 9C) umgesetzt. Das Filtrat der Reaktionsmischung wurde 1:1,5 mit Wasser versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde nach etwa 25 min abfiltriert.

Ausb. 50 mg (≈9 % d.Th.), Fp 164-74°C

14) Dinatrium-α,α'-dihydroxy-2,5-dimethylthiophen-α,α'-disulfonat (20)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 6B) aus 2,5-Thiophendicarbaldehyd und der äquivalenten Menge $Na_2S_2O_5$.

$C_6H_6Na_2O_8S_2 \times H_2O$ (366,30)

Ber. C 19,67 H 2,20

Gef. C 19,68 H 1,97

IR-Spektrum S.98

15) 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (28) [61]

15/1) 3,3 g (10 mmol) 2-Buten-1,4-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) [81] und 2,12 g (20 mmol) Benzaldehyd (25) wurden in 60 ml abs. Toluol unter Zugabe von 4,4 g (≈40 mmol) K-tert.-Butanolat analog der Methode 9C) zur Reaktion gebracht.

Ausb. 1,15 g (50 % d.Th.), Fp 204-5°C (gelbe Schuppen aus $CHCl_3$/Meth.)

$C_{18}H_{16}$ (232,33)

Ber. C 93,06 H 6,94

Gef. C 93,33 H 6,96

MS-Spektrum S.88, IR-Spektrum S.102, Elektronenspektrum S.118

15/2) Die Darstellung erfolgte in der eingangs beschriebenen Standartapparatur nach der allgemeinen Vorschrift 9C). 1,74 g (5 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) und 2,27 g (10mmol) Na-α-Hydroxytoluolsulfonat (8) wurden in 50 ml abs. DMF unter Zugabe von 3,6 g (32 mmol) K-tert.-Butanolat als Base umgesetzt. Nach der Neutralisation des erkalteten Reaktionsgemisches mit 15%iger CH_3COOH, Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Benzol konnten aus den vereinigten organischen Phasen 0,25 g (21 % d.Th.) der in gelben Schuppen vom Fp 198-201°C anfallenden Substanz 28 isoliert werden.

16)Äthylen-bis(diphenylphosphinoxid) (30)[75]

106 g (0,48 mol) Diphenylchlorphosphin (32) und 45 g (0,24 mol) Dibromäthan (33) wurden 14 Tage in einer Druckflasche bei 100°C gehalten. Die bernsteinfarbene feste Substanz, die sich im Laufe der Zeit abgeschieden hatte, wurde wiederholt mit Alkohol aufgenommen und 24 h auf dem Wasserbad in einer offenen Porzellanschale immer wieder erneut abgedampft. Der Rückstand wurde dann aus DMF umkristallisiert. Es wurden 38 g (37 % d. Th.) einer in farblosen Rhomben kristallisierenden Substanz mit Fp 273-74°C erhalten.

$C_{26}H_{24}O_2P_2$ (430,43)

Ber. C 72,55 H 5,62

Gef. C 72,71 H 5,32

MS-Spektrum ; m/e (%) : 430(M^+; 1) ; 353($[M^+-C_6H_5]$; 27) ; 227($[M^+-PO(C_6H_5)_2]$; 8) ; 91($C_7H_7^+$; 17) ; 77($C_6H_5^+$; 100)

17)2-Buten-1,4-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (35)[83]

61,4 g (0,2 mol) Triphenylphosphin (5) und 21,4 g (0,1 mol) 1,4-Dibrom-2-buten (36)[169] wurden in 150 ml abs. DMF gelöst und 3 h auf 60°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 48 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Rohausbeute betrug 82,5 g (99,5 % d. Th.) der reinweißen feinkristallinen Substanz mit dem Fp 263-65°C ($Fp_{lit.}$ 250-51°C)

$C_{40}H_{36}Br_2P_2$ (738,99)

IR-Spektrum S. 95

18)2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (38)[85]

In der beschriebenen Standartapparatur wurden unter Rühren 2,4 g (10 mmol) 1,6-Dibrom-2,4-hexadien (37)[84] gelöst in 20 ml abs. DMF zu der vorgelegten Lösung von 5,42 g (20 mmol) Triphenylphosphin (5) in 80 ml abs. DMF getropft. Die Lösung wurde dann auf 60°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Bereits nach 15 min fiel ein feinkristalliner weißer Niederschlag aus. Die Mischung wurde noch einen Tag bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann filtriert. Der Rückstand wurde sorgfältig mit Benzol und Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 4,6 g (60 % d. Th.).

as aus Alkohol/Essigester umkristallisierte Produkt zeigte einen Fp von
12-13°C. Weitere 0,9 g (12 % d.Th.) des weniger sauberen Produktes
onnten durch Fällen mit Äther aus der Mutterlauge gewonnen werden.

$C_{42}H_{38}Br_2P_2$ (764,55)

er.	C 65,98	H 5,01	Br 20,91
ef.	C 65,7o	H 5,18	Br 20,64

R-Spektrum S.95

)2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39)[85]

n einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden
nter N_2-Atmosphäre und bei mäßigem Rühren 136,9 g (0,824 mol)
riäthylphosphit (40) vorgelegt. Zu dieser auf 160°C erwärmten Flüssig-
eit wurde eine Mischung von 98,8 g (0,412 mol) 1,6-Dibrom-2,4-hexa-
ien (37)[84] und 14 g Triäthylphosphit (40) hinzugetropft. Innerhalb von
h wurde das Reaktionsgemisch auf 180°C erwärmt und 2 h bei dieser
emperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde die erhaltene ölige
lüssigkeit einer fraktionierten Destillation unterworfen. 37 g (25,5 % d.Th.)
es 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylesters) (39) mit
$Kp_{0,045}$ = 195-200°C und n_D^{20} = 1,4805 konnten isoliert werden. Die Substanz
eigt hygroskopische Eigenschaften.

$C_{14}H_{28}O_6P_2$ (354,33)

er.	C 47,46	H 7,97
ef.	C 47,08	H 7,46

R-Spektrum S.95

IS-Spektrum; m/e (%) : 355($[M^+ +1]$; 1) ; 354(M^+; 4) ; 299($[M^+ - C_4H_7]$; 5) ;
17($[M^+ - OP(C_2H_5)_2]$; 38) ; 91($C_7H_7^+$; 18) ; 80($C_6H_8^+$; 100)

0) 1,4-Bis(5-triphenylphosphoniomethyl-2-thienyl)-1,3-butadien-
ibromid (41)

n einem 250 ml Dreihalskolben wurden 1,8 g (7,3 mmol) 1,4-Bis(5-methyl-
2-thienyl)-1,3-butadien (44)[25] in 100 ml abs. CCl_4 suspendiert und mit
,61 g (14,6 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt. Die Lösung wurde inner-
alb einer Stunde bis zum Sieden erhitzt. Dann wurde 40 mg Benzoylper-

oxid hinzugegeben. Durch kurzzeitige Einstrahlung von UV-Licht wurde das Anspringen der Reaktion erreicht. Nachdem sich das gesamte NBS umgesetzt hatte, wurde filtriert, das Filtrat eingeengt, mit 100 ml abs. Toluol aufgenommen und mit 3,84 g (≙10 mmol) Triphenylphosphin (5) versetzt. Im Verlauf mehrerer Tage fielen 4,0 g (59 % d.Th. bezogen auf 44) des gelben Bis-WITTIG-Salzes 41 aus. (Fp>350°C)

$C_{50}H_{42}Br_2P_2S_2$ (928,80)

Ber.	C 64,66	H 4,56	Br 17,21
Gef.	C 64,95	H 4,35	Br 16,91

IR-Spektrum(KBr): $\left[cm^{-1}\right]$ CH-Aromaten 3050(m), 3010(m); P-CH_2 2840(m); Aromatenbande 1585(s), 1485(s); ≥CH-Def. oder Thiophen-Aromatenbande 1435(st); CH-Aromat 690(st), 725(st); Phenyl 750(m)
Elektronenspektrum S.121

21) 1,4-Bis(5-methyl-2-thienyl)-1,3-butadien (44)[25]

Aus 3,0 g (20 mmol) 5-Methyl-2-thienylpropenal (42) und 8,1 g (20 mmol) 5-Methyl-2-thenyltriphenylphosphoniumbromid (43)[86] wurden analog der Vorschrift 9A) in 40 ml abs. Äthanol mit in CH_3OH gelöstem $KOCH_3$ als Base 2,6 g (53 % d.Th.) des gelben Produktes 44 gewonnen. Die Base wurde bis zur dauerhaft alkalischen Reaktion der Mischung hinzugetropft. Fp 151-52°C, nach der Umlagerung in abs. Xylol

$C_{14}H_{14}S_2$ (246,40)

Ber.	C 68,24	H 5,73
Gef.	C 68,39	H 6,02

MS-Spektrum S.89, Elektronenspektrum S.118, IR-Spektrum(KBr): -C=C- 1605(st); -CH=CH-trans 980(st); CH-Rocking 695(st); Thienylen 795(st)

22) Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung von Arylpropenalen und Arylendipropenalen

22A) 100 mmol des Arylcarbaldehydes und 100 mmol (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46)[88] wurden unter N_2 in 100 ml abs. Benzol oder Toluol unter Rühren 24 h am Rückfluß gekocht. Aus der dunkelroten Lösung wurde beim Abziehen des Lösungsmittels ein Rückstand er-

halten, der mit Petroläther (40-80°C) oder Diäthyläther extrahiert wurde. Fielen beim Abziehen des Extraktionsmittels flüssige bzw. flüssige Anteile enthaltende Reaktionsprodukte an, so wurde der Rückstand nach dem Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert.
Bei festen Arylpropenalen wurde die Petroläther- bzw. Diäthyläther-Lösung eingeengt und der Rückstand unter Verwendung von Aktivkohle aus dem jeweils günstigsten Lösungsmittel umkristallisiert. Entsprechend wurden die Umsetzungen mit 50 mmol Aryiendicarbaldehyden und 100 mmol 46 zu den Arylendipropenalen durchgeführt.

22B) Analog der Vorschrift 22A) wurden 100 mmol des Arylcarbaldehydes bzw. 50 mmol des Arylendicarbaldehydes und 100 mmol (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46) in 80 ml abs. DMF 3 h bei 80°C umgesetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

22C) Bei der Anwendung der Aldoladdition als Darstellungsmethode für Aryl- bzw. Arylendipropenalen wurde in Anlehnung an LÜTTRINGHAUS und SCHILL[89] gearbeitet. Dazu wurden 50 mmol des Arylcarbaldehyds bzw. 25 mmol des Arylendicarbaldehydes in 100 ml 70%igem Äthanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde im Eisbad gekühlt und mit der erforderlichen Menge NaOH oder KOH in Form ihrer wässrigen Lösungen versetzt. Zu dieser Mischung unter N_2-Schutzgas wurde ein Überschuß einer wässrigen CH_3CHO-Lösung getropft. Nach etwa 1,5 Stunden wurde das Eisbad entfernt und weitere 3 h bei Zimmertemperatur gerührt. Feste Reaktionsprodukte wurden nun abfiltriert, flüssige durch Extraktion der Lösung mit Benzol und folgendem Einengen der benzolischen Phase als Rohprodukt isoliert. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 10A) beschrieben.

23) 5-Methyl-2-thienylpropenal (42)[91]

23/1) In der im apparativen Teil beschriebenen Standartapparatur wurden 12,6 g (0,1 mol) frisch destillierter 5-Methyl-2-thienylcarbaldehyd und 30,4 g (0,1 mol) (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46) gemäß der Vorschrift 22B) mit 48%iger Ausbeute (7,3 g) zum gewünschten Produkt umgesetzt.

$Kp_{0,02}$ 85-95°C, n_D^{22}=1,6496

C_8H_8SO (152,22)

Ber.	C 63,13	H 5,30
Gef.	C 62,99	H 5,38

MS-Spektrum S.84, IR-Spektrum S.97, Elektronenspektrum S.115

23/2) Die Darstellung des Propenals 42 gemäß der Vorschrift 22A) führte zu 4,6 g (30 % d.Th.) des gewünschten Produktes.

23/3) Bei der Anwendung der Aldoladdition zur Synthese des Aldehyds 42 analog der Vorschrift 22C) mit 1,43 g NaOH in 50 ml Wasser als Base unter Zugabe von 11,5 g (ca. 100 mmol) 40%igem Acetaldehyd wurden 1,7 g (22 % d.Th.) des gewünschten Produktes 42 erhalten.

24) 2,5-Dimethoxyzimtaldehyd (49)[93]

24/1) In der Standartapparatur wurde der 250 ml-Kolben gegen einen 500-ml-Dreihalskolben ausgetauscht und die Synthese des Aldehyds 49 gemäß der Vorschrift 22A) durchgeführt. Dazu wurden 8 g (50 mmol) frisch sublimierter 2,5-Dimethoxybenzaldehyd in 330 ml abs. Benzol gelöst und mit 15,52 g (51 mmol) (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46) nach den gegebenen Bedingungen zu 5,08 g (53 % d.Th.) des Produktes 49 umgesetzt. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man gelbe Nadeln mit dem Fp 82-83°C. Nach der Sublimation zeigte das Reaktionsprodukt einen Schmelzpunkt von 84-85°C.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192,22)

Ber.	C 68,74	H 6,29
Gef.	C 69,00	H 6,58

MS-Spektrum S.83, IR-Spektrum S.96, Elektronenspektrum S.115

24/2) Bei der Herstellung analog den Angaben in 22C) wurden 8,0 g (50 mmol) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd in 100 ml Methanol gelöst und anschließend mi 5 ml frisch destilliertem Acetaldehyd und 17 ml einer 5%igen Lösung von NaOH versetzt. Nach etwa einer Stunde fiel schlagartig ein gelber Niederschlag. Die Eiskühlung wurde entfernt. Nach einer Stunde konnten 9 g (ca. 93 % d.Th.) des Rohproduktes abfiltriert werden (Fp 76-

80°C). Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter 24/1) beschrieben. Der Mischschmelzpunkt der nach 24/1) und 24/2) hergestellten Produkte zeigte keine Depression.

25) 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50)

25/1) Gemäß der Vorschrift 22A) wurden 9,75 g (50 mmol) 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd in 312 ml abs. Benzol gelöst und mit 31,1 g (102 mmol) (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46) zur Reaktion gebracht. Es wurden 7,38 g (60 % d.Th.) des sattgelben Produktes mit dem Fp 252-53°C (aus Äthanol) isoliert.

$C_{14}H_{14}O_4$ (246,27)

Ber.	C 68,28	H 5,73
Gef.	C 68,64	H 5,84

MS-Spektrum S.85, IR-Spektrum S.96, Elektronenspektrum S.115

25/2) Die Anwendung der Aldoladdition zur Synthese analog der Vorschrift 22C) führte nur mit 8,2 % Ausbeute zum Produkt 50. Dazu wurden 1,94 g (10 mmol) 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd in 100 ml Äthanol gelöst und unter N_2 mit 1,1 g KOH, die in 25o ml Wasser gelöst waren, versetzt. Nach dem Zutropfen von 30 ml einer 10%igen Acetaldehyd-Lösung konnte ein stark verunreinigtes rotbraunes Rohprodukt erhalten werden. Das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol/H_2O und folgendem Sublimieren im Wasserstrahlpumpenvakuum gereinigte Produkt hatte einen Fp von 242-248°C.

Ber.	C 68,28	H 5,73
Gef.	C 68,51	H 5,90

26) o-Nitrozimtaldehyd (51)[94]

26/1) Die Darstellung erfolgte analog der Vorschrift 22B) jedoch mit 1,51 g (10 mmol) o-Nitrobenzaldehyd und 3,1 g (10 mmol) (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46) in 50 ml abs. DMF. Die Ausbeute betrug 1,6 g (90 % d.Th.) gelb bis beige-farbene Nadeln (aus Petroläther). Die Sublimation im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 100°C liefert ein Produkt mit Fp= 126-29°C.

$C_9H_9NO_3$ (177,16)

Ber.	C 61,02	H 3,98	N 7,91
Gef.	C 60,66	H 3,93	N 7,67

MS-Spektrum S.83, IR-Spektrum S.96, Elektronenspektrum S.115

27) 2-Nitro-p-phenylendipropenal (52)

27/1) Die Umsetzung erfolgte aus 0,90 g (5 mmol) 2-Nitroterephthalaldehyd und 3,10 g (ca.10 mmol) (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46) analog dem in 22B) beschriebenen Verfahren unter Verwendung von 50 ml abs. DMF als Lösungsmittel. Die Ausbeute betrug 0,35 g (30 % d.Th.) der gelben feinkristallinen Substanz. Nach der Sublimation im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 140°C Badtemperatur hatten die nun chremefarbenen Nadeln einen Fp von 180-83°C.

$C_{12}H_9NO_4$ (231,21)

Ber.	C 62,34	H 3,92	N 6,06
Gef.	C 62,54	H 4,13	N 5,86

MS-Spektrum S.83, IR-Spektrum S.96, Elektronenspektrum S.115

28) 9,10-Anthrylendipropenal (53)

28/1) Die Darstellung wurde in der bewährten Standartapparatur aus 23,1 mg (0,0985 mmol) 9,10-Anthracendicarbaldehyd und 60,8 mg (0,2 mmol) (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46) in 8ml abs. DMF nach der Vorschrift 22B) ausgeführt. Es konnten 11 mg (38 % d.Th.) des roten Produkts mit dem Fp 172-76°C (aus Alkohol) isoliert werden.

$C_{20}H_{14}O_2$ (286,33)

Ber.	C 83,90	H 4,93
Gef.	C 83,40	H 5,30

MS-Spektrum S.83, IR-Spektrum S.97, Elektronenspektrum S.115

29) Mucondialdehyd (54)[95]

29/1) 0,704 g (10 mmol) trimeres Glyoxal-Dihydrat und 6,08 g (20 mmol) (Formylmethylen)triphenylphosphoran (46) wurden mit einigen Molekularsieben (3 A) in 100 ml abs. Benzol gegeben und analog der Vorschrift 22A) umgesetzt. Das Reaktionsprodukt, das Triphenylphosphinoxid

enthielt, wurde in Benzol gelöst und über eine etwa 3 cm dicke Kieselgel-schicht filtriert und aus Ligroin (80-110°C) umkristallisiert. Es wurden 0,5 g (45,5 % d.Th.) der Substanz 54 in Form gelber Nadeln vom Fp 115-117°C erhalten.

$C_6H_6O_2$ (110,05)

MS-Spektrum S.83, IR-Spektrum S.96, Elektronenspektrum S. 115

29/2) Nach der allgemeinen Vorschrift 22B) wurden 0,704 g (10 mmol) trimeres Glyoxal-Dihydrat und 6,08 g (20 mmol)(Formylmethy-len)triphenylphosphoran (46) in 40 ml abs. DMF zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgte nach der Extraktion der Reaktionslösung mit Diäthyläther aus der ätherischen Lösung (200 ml) wie unter 17/1) beschrie-ben. Die Sublimation bei 70°C im Wasserstrahlpumpenvakuum lieferte 0,85 g (77 % d.Th.) des reinen all-trans-Mucondialdehydes (54) in Form gelber Nadeln vom Fp 121-122°C.

30) 2-Thienyl-1,3,5,7,9-undecapentaenal (58)

3,5 g (61,7 mmol) 2-Thienylpropenal (47)[25] und 4,3 g (61,7 mmol) Croton-aldehyd wurden in 100 ml 70%igem Alkohol vorgelegt. Unter Eiskühlung und N_2-Schutzgas wurden dann 3,3 g Piperidinacetat hinzugefügt. Die Mischung wurde über Nacht im verschlossenen Kolben stehengelassen. Es konnten 2,7 g (18 % d.Th.) eines rotbraunen Niederschlages abfiltriert werden (Fp 153-61). Durch Umkristallisieren aus Benzol konnten 2 g einer englisch roten Substanz mit dem Fp 172-74°C erhalten werden. Ein Dünnschicht-chromatogramm mit dem Laufmittel (Benzol : Petroläther=4 : 1) war ein-heitlich.

$C_{15}H_{14}SO$ (242,34)

Ber.	C 74,34	H 5,82
Gef.	C 74,60	H 5,78

MS-Spektrum S.84, IR-Spektrum S.96, Elektronenspektrum S.115

31) N-Cinnamylidenanilin (60)[116]

in der beschriebenen Standartapparatur, bei der der 250-ml-Kolben gegen gegen einen kleineren 100-ml-Dreihalskolben ausgetauscht worden war,

wurden unter N_2-Schutzgas 26,4 g (200 mmol) Zimtaldehyd gerührt. Dazu wurden 18,6 g (200 mmol) Anilin getropft. In einer stark exothermen Reaktion erstarrt die Mischung schließlich zu einer gelben Masse. Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurde das N-Cinnamylidenanilin (60) in quantitativer Ausbeute in Form gelber Kristallnadeln mit einem Fp von 111°C ($Fp_{Lit.}$ 109°C) erhalten.

$C_{15}H_{13}N$ (207,28)

MS-Spektrum S.85, IR-Spektrum S.99, Elektronenspektrum S.116

32) 1(9-Anthryl)-2-p-tolyläthen (63)

Aus 1,0 g (5 mmol) 9-Anthracencarbaldehyd (62) und 2,2 g (5 mmol) p--Xylyltriphenylphosphoniumbromid (12)[61] wurde mit 0,8 g (7,1 mmol) K-tert.-Butanolat als Base in 40 ml abs. DMF die Verbindung 63 hergestellt. Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 9A).

Ausb. 0,22 g (15 % d.Th.)

$C_{23}H_{18}$ (294,40)

Ber.	C 93,84	H 6,16
Gef.	C 93,31	H 5,96

MS-Spektrum ; m/e (%) : 294(M^+ ; 10) ; 279(M^+-CH_3; 1)

33) 1,4-Bis(p-tolyl)-1,3-butadien (64)[61]

In der bewährten Standartapparatur wurden 2,17 g (5 mmol) Triphenyl-p--xylyltriphenylphosphoniumbromid (12) und 0,73 g (≈5 mmol) p-Tolylpropenal nach der Vorschrift 9A) in 100 ml abs. Äthanol mit einer $LiOCH_3$-Lösung als Base zur Verbindung 64 umgesetzt. Die $LiOCH_3$-Lösung (4g Li in 1000 ml CH_3OH) wurde solange zu der Reaktionslösung getropft bis diese dauerhaft alkalisch reagierte. Die vereinigten Niederschläge (0,95 g=81 % d.Th.) wurden in abs. Xylol umgelagert. Die gelbliche feinkristalline Substanz zeigt einen Fp von 207-208°C.

$C_{18}H_{18}$ (234,34)

Ber.	C 92,92	H 7,74
Gef.	C 92,2o	H 7,66

MS-Spektrum S.90, Elektronenspektrum S.118

IR-Spektrum(KBr) ; [cm^{-1}]: CH-Valenz in -CH=CH- 3020(m) ; C=C-Valenz 1610(st) ; CH-Wagging in -CH=CH- trans 1000(st) ; Phenylen 800(st) ; $-CH_3$ 1450(s)

34) 1,4-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-1,3-butadien (65)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift 9A) wurde aus 0,38 g (2 mmol) 2,5-Dimethoxyphenylpropenal (49) [93] und 0,99 g (2 mmol) 2,5-Dimethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid (76) [137] unter Zugabe von 0,30 g (2,7 mmol) K-tert.-Butanolat in 50 ml abs. Äthanol die Substanz 65 dargestellt. Bei der Basenzugabe konnte keine Ylidfärbung wahrgenommen werden. Es fielen 0,50 g (77 % d.Th.) des Rohproduktes mit dem Fp 114-18°C an. Das sattgelbe Butadien 65 wurde in abs. Xylol umgelagert. Fp 122-23°C

$C_{20}H_{22}O_4$ (326,40)

Ber.	C 73,60	H 6,79
Gef.	C 72,97	H 6,78

MS-Spektrum S.90, IR-Spektrum S.106, Elektronenspektrum S.121

35) 1,6-Di-2-thienyl-1,3,5-hexatrien (66) [100]

1,65 g (5 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) und 1,20 g (10 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd reagierten nach der Vorschrift 9C) in 100 ml abs. Toluol mit 2,2 g (20 mmol) K-tert.-Butanolat zum Hexatrien 66 .

Ausb. 0,95 g (78 % d.Th.), Fp 209-10°C(gelbe Nadeln aus Äthanol)

$C_{14}H_{12}S_2$

Ber.	C 68,81	H 4.95
Gef.	C 68,51	H 4,83

MS-Spektrum S.89, IR-Spektrum S.104, Elektronenspektrum S.118

36) 1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen (68) [64]

36/1) 0,55 g (5 mmol) Mucondialdehyd (54) wurden mit 3,89 g (10 mmol) Benzyltriphenylphosponiumchlorid (9) unter Zugabe von 1,6 g (14,5 mmol) K-tert.-Butanolat nach der Vorschrift 9A) in 40 ml abs. DMF umgesetzt. Das isolierte Rohprodukt(0,83 g = 65 % d.Th.) wurde in abs. Xylol umgelagert und zeigte dann einen Fp von 237-39°C (gelbe Plättchen

aus Benzol/Äthanol)

$C_{20}H_{18}$ (258,35)

Ber. C H 6,29

Gef. C 93,32 H 6,22

MS-Spektrum S.88, IR-Spektrum S.102, Elektronenspektrum S.118

36/2) Aus 1,77 g (5 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) und 1,06 g Benzaldehyd (25) wurde nach der Vorschrift 9C) in 40 ml abs. Toluol mit 2,24 g (20 mmol) K-tert.-Butanolat als Base die Verbindung 68 in 42%iger Ausbeute (0,55 g) hergestellt. Fp 238-40°C (aus Benzol/Äthanol)

37) 1,8-Di-2-thienyl-1,3,5,7-octatetraen (69)[100]

37/1) 1,54 g (2 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (38) und 0,45 g (4 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd (67) wurden nach der Vorschrift 9A) mit $LiOCH_3$ als Base umgesetzt. Die in CH_3OH gelöste Base (aus 4 g Li in 1000 ml CH_3OH) wurde solange zu den in 80 ml abs. Äthanol gelösten Komponenten getropft, bis die Reaktionslösung dauerhaft basisch reagierte. Es konnten 0,15 g (28 % d.Th.) des feinkristallinen gelben Rohproduktes isoliert werden. Nach der Umlagerung in abs. Xylol hatte die Substanz einen Fp von 231-32°C (aus Äthanol).

$C_{16}H_{14}S_2$ (271,10)

Ber. C 70,88 H 5,47

Gef. C 71,16 H 5,36

MS-Spektrum S.89, IR-Spektrum S.102, Elektronenspektrum S.118

37/2) Die Ansatzgröße und Darstellungsweise entsprachen genau den Angaben unter 37/1). Jedoch wurde als Base festes K-tert.-Butanolat verwendet. Fp 228-29°C (nach der Umlagerung aus Äthanol umkristallisiert) Ausb. 0,2 g (37 % d.Th.)

37/3) Aus 0,11 g (1 mmol) Mucondialdehyd (54) und 0,79 g (2 mmol) 2-Thenyltriphenylphosphoniumchlorid (17) wurde analog der Darstellung 9A) mit $LiOCH_3$ (4 g Li in 1000 ml CH_3OH) als Base das Octatetraen 69 hergestellt. Die Basenlösung wurde dabei solange zur Reaktionsmischung

getropft bis diese dauerhaft alkalisch reagierte.
Ausb. 0,15 g (55 % d.Th.), Fp 229-30°C(nach der Umlagerung)

37/4) Die Reaktion von 1,77 g (5 mmol) 2,4-hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) und 1,12 g (5 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd (67) in 75 ml abs. Toluol unter Zugabe von 2,2 g (20 mmol) K-tert.-Butanolat als Base gemäß der allgemeinen Vorschrift 9C) ergab 0,8 g (60 % d.Th.) der orangefarbenen feinkristallinen Substanz 69 mit einem Fp von 236-37°C (aus Xylol) -$Fp_{Lit.}$=229-230°C- .

38) 1,10-Diphenyl-1,3,5,7,9-decapentaen (70)[170]

1,65 g (5 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) wurden mit 1,32 g (10 mmol) Zimtaldehyd unter Zugabe von 2,2 g (≈20 mmol) K-tert.-Butanolat in 75 ml abs. Toluol nach der Vorschrift 9C) umgesetzt. Es konnten 0,3 g (22 % d.Th.) der Substanz 70 in Form goldgelber Schuppen mit dem Fp 253-54°C isoliert werden.

$C_{22}H_{20}$ (284,40)

Ber. C 92,91 H 7,09

Gef. C 92,74 H 7,39

MS-Spektrum S.88, IR-Spektrum S.102, Elektronenspektrum S.118

39) 1,10-Di-2-thienyl-1,3,5,7,9-decapentaen (71)[100]

Aus 1,65 g (5 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) und 1,40 g (≈10 mmol) 2-Thienylpropenal (47) wurde in 50 ml abs. Toluol unter Zugabe von 2,2 g (≈20 mmol) K-tert.-Butanolat die Verbindung 71 hergestellt(Vorschrift 9C)).

Ausb. 0,65 g (44 % d.Th.), Fp 258-59°C(orangefarbene Blättchen aus Toluol)

$C_{18}H_{16}S_2$ (296,46)

Ber. C 72,93 H 5,44

Gef. C 73,11 H 5,42

MS-Spektrum S.89, IR-Spektrum S.104, Elektronenspektrum S.118

40) 1,12-Diphenyl-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen (72)[170]

Die Umsetzung von 1,77 g (5 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) mit 1,32 g (10 mmol) Zimtaldehyd in 40 ml abs.

Xylol unter Zufügen von 2,24 g (20 mmol) K-tert.-Butanolat als Base führt nach der Vorschrift 9C) in 16%iger Ausbeute (0,25 g) zum Produkt 72 . Die bronzefarbenen Schuppen schmelzen bei 279-81°C.

$C_{24}H_{22}$ (310,44)

Ber.	C 92,86	H 7,14
Gef.	C 92,74	H 6,96

MS-Spektrum S.88, IR-Spektrum S.102, Elektronenspektrum S.118

41) 1,12-Di-2-thienyl-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen (73)[100]

41/1) 1,54 g (2 mmol) 2,4-hexadien-1,6-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (38) wurde mit 0,56 g (4 mmol) 2-Thienylpropenal (47) unter Hinzufügen von K-tert.-Butanolat bis zur dauerhaft alkalischen Reaktion der alkoholischen Lösung nach der allgemeinen Vorschrift 9A) zum Produkt 73 umgesetzt. Das Rohprodukt, das in einer Ausbeute von 23 % (0,15 g) anfiel, schmolz nach der Umlagerung in abs. Xylol bei 270°C ($Fp_{Lit.}$ 270-72°C)

$C_{2o}H_{18}S_2$ (322,50)

Ber.	C 74,49	H 5,63
Gef.	C 74,13	H 5,57

MS-Spektrum S. 89, IR-Spektrum S.104, Elektronenspektrum S.118

41/2) Nach der Vorschrift 9C) erfolgte die Darstellung der Verbindung 73 aus 1,77 g (5 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) und 1,40 g (≈ 10 mmol) 2-Thienylpropenal (47) unter Verwendung von 2,2 g (ca. 20 mmol) K-tert.-Butanolat als Base.
Ausb. o,65 g (41 % d.Th.), Fp 273-74°C (bronzefarbene Schuppen aus Xylol)

42) 1,4-Bis(4-thien-2-yl-1,3-butadienyl)-2,5-dimethoxybenzol (75)

42/1) 1,40 g (≈10 mmol) 2-Thienylpropenal (47) wurden mit 3,80 g (5 mmol) 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-2,5-dimethoxybenzoldichlorid (74)[114] unter Zugabe von $LiOCH_3$-Lösung (4 g Li in 1000ml CH_3OH) nach der Vorschrift 9A) in 100 ml abs. Äthanol zum Produkt 75 umgesetzt. Die Basenlösung wurde bis zur dauerhaft alkalischen Reaktion des Komponentengemisches hinzugetropft. Das ockerfarbene Rohprodukt

(1,5 g = 73 % d.Th.) wurde in abs. Xylol umgelagert und aus Benzol/Methanol umkristallisiert. Der erhaltene rotbraune feinkristalline Niederschlag schmolz bei 210 -12°C.

$C_{24}H_{22}O_2S_2$ (406,57)

Ber.	C 70,90	H 5,45	S 15,77
Gef.	C 71,02	H 5,44	S 15,60

MS-Spektrum S.90, IR-Spektrum S.106, Elektronenspektrum S.121

42/2) Aus 0,246 g (1 mmol) 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50) und 0,80 g (~2 mmol) 2-Thenyltriphenylphosphoniumchlorid (17) wurde in 100 ml abs. Äthanol mit K-tert.-Butanolat als Base die Verbindung 75 in 73%iger Ausbeute (0,30 g) unter den Bedingungen der Vorschrift 9A) erhalten. Die feste Base wurde dabei bis zur dauerhaft alkalischen Reaktion in die Lösung eingetragen. Nach der Umlagerung schmolz das rotbraune Reaktionsprodukt bei 209 -11°C.

43) 2,5-Bis(2,5-dimethoxyphenyl-1,3-butadien-1-yl)-thiophen (77)

43/1) Die Darstellung der Verbindung 77 erfolgte nach der Vorschrift 9A) aus 0,30 g (1,56 mmol) 2,5-Thienylendipropenal (48)[25] und 1,54 g (3,12 mmol) 2,5-Dimethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid (76)[115] mit $LiOCH_3$-Lösung (aus 4 g Li in 1000 ml CH_3OH) als Base. Die Basenlösung wurde dabei solange zu den in 125 ml abs. Äthanol gelösten Ausgangsverbindungen getropft bis die Mischung dauerhaft alkalisch reagierte. Es konnten 0,7 g (97 % d.Th.) eines gelben schwammigen Niederschlages isoliert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Xylol/Methanol und folgender Umlagerung hatten die nun vorhandenen 0,4 g des Produktes einen Fp von 88-110°C. Die weitere Reinigung erfolgte durch Trockensäulenchromatographie (Kieselgel Woelm, Laufmittel Benzol) und führte zu orangefarbenen Nadeln mit dem Fp 124-25°C.

$C_{28}H_{28}O_4S$ (460,60)

Ber.	C 73,02	H 6,13
Gef.	C 72,63	H 6,27

MS-Spektrum S.90, IR-Spektrum S.106, Elektronenspektrum S.121

43/2) Die Verbindung 77 wurde auch aus 1,76 g (2,5 mmol) 2,5-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-thiophendichlorid (21)[62] und 0,96 g (5 mmol) 2,5-Dimethoxyphenylpropenal (49) mit 10 ml 0,64 M Phenyl-Li-Lösung als Base hergestellt. Das Bis-WITTIG-Salz wurde dabei in 50 ml abs. THF gelöst und die Base hinzugetropft. In die rosafarbene Lösung (Ylidfärbung) wurde dann der in THF gelöste Aldehyd gegeben. Anschließend wurde 6 h am Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abgezogen, in Äthanol aufgenommen und mit Wasser auf eine ca. 60%ige Lösung gebracht. Der orangefarbene Niederschlag (0,75 g = 65 % d.Th.) wurde aus Alkohol umkristallisiert, in Benzol umgelagert und durch Trockensäulenchromatographie gereinigt (Kieselgel Woelm, Laufmittel Benzol). Es wurden orangefarbene Nadeln mit dem Fp 124-25°C erhalten.

44) 1,4-Bis[5-(4-thien-2-yl-1,3-butadienyl)-2-thienyl]-1,3-butadien (78)

44/1) Aus 2,32 g (2,5 mmol) 1,4-Bis(5-triphenylphosphoniomethyl-2-thienyl)-1,3-butadiendibromid (41) und 0,70 g (ca. 5 mmol) 2-Thienylpropenal (47) wurde in 150 ml Äthanol/DMF (2:1) mit $LiOCH_3$-Lösung (aus 4 g Li in 1000 ml CH_3OH) als Base die Verbindung 78 synthetisiert. Die Basenlösung wurde bis zur dauerhaft alkalischen Reaktion der Mischung hinzugetropft. Es konnten nach der Durchführung der Darstellung gemäß der Vorschrift 9A) 300 mg (25 % d.Th.) des dunkelbraunen Isomerengemisches isoliert werden. Nach der Umlagerung in abs. Xylol schmolz die rotbraune Substanz bei 208-12°C unter Zersetzung.

$C_{28}H_{22}S_4$ (487,24)

Ber.	C 69,13	H 4,55	S 26,32
Gef.	C 69,13	H 5,16	S 25,90

MS-Spektrum S.90, IR-Spektrum S.106, Elektronenspektrum S.121

44/2) Die Umsetzung erfolgte analog der unter 44/1) beschriebenen Darstellung jedoch in abs. DMF als Lösungsmittel. Es konnten 0,98 g (82 % d.Th.) des rotbraunen Produktes erhalten werden. Die so hergestellte Substanz zeigte jedoch auch nach Umlagerung und Umkristallisieren aus Xylol keinen scharfen Fp (Schmelzpunktintervall 189-210°C).

45) N,N`-Bis(benzyliden)-hydrazin (79)[108]

In der beschriebenen Standartapparatur wurden 10,6 g (100 mmol) Benzaldehyd (25) und 2,4 g (50 mmol) N_2H_4 x H_2O (100%ig) in 100 ml Äthanol gelöst und 5 h am Rückfluß gekocht. Aus der Lösung wurde die Verbindung 79 in quantitativer Ausbeute in Form gelber Nadeln vom Fp 93°C isoliert.

$C_{14}H_{12}N_2$ (208,27)

MS-Spektrum S.87, IR-Spektrum S.107, Elektronenspektrum S.123

46) N,N`-Bis(2-thenyliden)-hydrazin (80)[109]

In der bewährten Standartapparatur wurden 22 g (0,2 mol) 2-Thiophencarbaldehyd (67) und 4,8 g (0,1 mol) N_2H_4 x H_2O (100%ig) in 100 ml Äthanol 5 h am Rückfluß gekocht. Das Rohprodukt fiel aus dieser Lösung in quantitativer Ausbeute an. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man die Substanz in Form langer gelber Nadeln vom Fp 167-68°C ($Fp_{Lit.}$ 157,5 -158,5°C).

$C_{10}H_8N_2S_2$ (220,32)

MS-Spektrum S.87, IR-Spektrum S.107, Elektronenspektrum S.123

47) N,N`-Bis(2-thenyliden)-hydraziniumsulfat (81)

In der Standartapparatur wurden 11,2 g (100 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd (67) und 6,5 g (50 mmol) Hydraziniumsulfat in 100 ml Eisessig gegeben und 13 h am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fiel ein Niederschlag aus langen gelbgrünen Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Äthanol konnten 4,65 g (42 % d.Th.) des Produktes 81 mit dem Fp 216-18°C isoliert werden.

$C_{10}H_{10}N_2O_4S_3$ (318,39)

Ber.	C 37,72	H 3,17	S 8,79
Gef.	C 37,87	H 3,13	S 8,74

MS-Spektrum; m/e (%): 220(M^+-CH_3COOH ; 19) ; 192 (6) ; 110(16) ; 45 (CHS^+ ; 100)

IR-Spektrum (KBr) : $\left[cm^{-1}\right]$; CH-Valenz-Aromaten 3070(m) ; $=\overset{+}{N}H$- 2610 (m) ; -N=C-Stretch 1635(st) ; -CH= Rocking 1225(st ; olef. CH 960(m) ; Thienyl 860(m) ; CH-Rocking-Aromat 730(m)

Elektronenspektrum S.121

48) 1,4-Bis(benzyliden-hydrazinmethin)-benzol (83)[111]

21,2 g (0,2 mol) Benzaldehyd (25) wurden unter heftigem Rühren zu 45 g (0,54 mol) 60%iges $N_2H_4 \times H_2O$ und 450 ml aqua dest. in einem 1 l Dreihalskolben hinzugetropft. Die Mischung wurde dann 4 h unter Rückfluß gekocht. Das abgeschiedene Öl wurde mi Äther aufgenommen und mit H_2O mehrmals gewaschen. Ein Teil des Öls, 6,0 g (50 mmol) Benzylidenhydrazin (82), wurde in 20 ml 20%igem Äthanol gelöst und in die Standartapparatur gegeben. Über eine Zeit von 3h wurden 3,4 g (25 mmol) Terephthalaldehyd, der in 60 ml Äthanol gelöst worden war, dazugetropft. Es entstand ein hellgelber Niederschlag, der nach 24stündigem Rühren der Mischung abfiltriert wurde. Das hellgelbe Rohprodukt wurde dann aus Benzol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum bei 200°C sublimiert.

Ausb. 3,5 g (41 % d.Th.), Fp 217-20°

$C_{22}H_{18}N_4$ (338,42)

Ber.	C 78,08	H 5,36	N 16,56
Gef.	C 77,85	H 5,61	N 16,86

MS-Spektrum S.87, IR-Spektrum S.107, Elektronenspektrum S.123

49) 2,5-Bis(benzyliden-hydrazinmethin)-thiophen (85)

2,4 g (20 mmol) des im ersten Reaktionsschritt bei 48) dargestellten Öls (Benzylidenhydrazin 82) wurden in der Standartapparatur unter Rühren in 20 ml Äthanol gelöst. Innerhalb von 2 h wurde eine Lösung von 0,7 g (5 mmol) 2,5-Thiophendialdehyd (86) in 25 ml Äthanol hinzugetropft. Es fiel ein orangegelber Niederschlag. Die Mischung wurde weitere 24 h bei Zimmertemperatur unter N_2-Schutzgas gerührt. Das abfiltrierte Rohprodukt wurde anschließend aus $CHCl_3$ umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum bei 220°C sublimiert.

Ausb. 1,1 g (64 % d.Th.), Fp 268-70°C (unter Zersetzung)

$C_{20}H_{16}N_4S$ (344,44)

Ber.	C 69,74	H 4,68	N 16,27
Gef.	C 69,28	H 4,42	N 16,64

MS-Spektrum S.87, IR-Spektrum S.107, Elektronenspektrum S.123

50) 1,4-Bis(2-thenyliden-hydrazinmethin)-benzol (88)

40 g (0,64 mol) 80%iges $N_2H_4 \times H_2O$ wurden in der Standartapparatur unter Kühlung mit einem Eisbad vorgelegt. Über einen Zeitraum von 2 h wurden 1 g (0,1 mol) 2-Thiophencarbaldehyd (67) in Form seiner Lösung in 30 ml Äthanol unter Rühren dazugetropft. Nach weiterem 1stündigen Rühren bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionslösung mit Diäthyläther extrahiert. Beim Einengen der ätherischen Phase wurden 8,4 g eines gelben Öls von 2-Thenylidenhydrazin (87) erhalten. 6,3 g (50 mmol) dieses Öls wurden in der Standartapparatur in 30 ml Äthanol gelöst. Dazu wurde innerhalb eines Zeitraums von 3 h eine Lösung von 1,7 g (12,5 mmol) Terephthalaldehyd (84) in 40 ml Äthanol getropft. Nach 24stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurden 1,2 g (27,4 % d.Th.) eines hellgelben Niederschlages abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus $CHCl_3$ und Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 210°C Badtemperatur konnte ein Produkt mit dem Fp 235-36°C erhalten werden.

$C_{18}H_{14}S_2N_4$ (350,47)

Ber.	C 61,69	H 4,03	N 15,99
Gef.	C 61,67	H 4,07	N 15,60

MS-Spektrum S.87, IR-Spektrum S.107, Elektronenspektrum S.123

51) 2,5-Bis(2-thenyliden-hydrazinmethin)-thiophen (89)

1,2 g (17 mmol) des unter 50) hergestellten Öls von 2-Thenylidenhydrazin (87) wurden in 20 ml Äthanol gelöst und in der Standartapparatur durch Hinzutropfen einer Lösung von 0,7 g (5 mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86) in 30 ml Äthanol zur Reaktion gebracht. Zunächst fiel ein sattgelber Niederschlag, der sich beim 12stündigen Kochen am Rückfluß in eine Festkörper orangeroter Färbung wandelt. Die 0,8 g (44,9 % d.Th.) des Rohproduktes wurden aus $CHCl_3$ umkristallisiert, Fp 252-55°C (Zers.).

$C_{16}H_{12}N_4S_3$ (356,49)

Ber.	C 53,91	H 3,39	
Gef.	C 53,81	H 3,32	

MS-Spektrum S.87, IR-Spektrum S.107, Elektronenspektrum S.123

52) Allgemeine Darstellungsweisen der Poly(arylenalkenylene) bzw. der Poly(heteroarylenalkenylene)

52A) SIEGRIST-Synthese-- Die Darstellung von Vinylenen nach der SIEGRIST-Synthese erfolgte in der bereits beschriebenen Standartapparatur. Das jeweilige Anil wurde unter N_2-Schutzgas in DMF gelöst. In die gerührte Lösung wurden dann ca. 2 Äquivalente festes K-tert.-Butanolat oder feste KOH eingetragen und die Mischung 10 h bei 90°C gehalten. Nach dem Neutralisieren mit 10%iger HCl wurde direkt durch eine Extraktionshülse filtriert und der Rückstand mit Äthanol, Wasser und Aceton erschöpfend extrahiert. Anschließend wurde im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 bei 80°C getrocknet. Nach den Erkenntnissen der Monomerenchemie liefert die SIEGRIST-Synthess reine trans-Produkte. Dem sprachen keine spektroskopischen Daten der Polymeren entgegen.

52B) WITTIG-Reaktion-- In der bewährten Standartapparatur wurden genau äquivalente Mengen des Dialdehydes bzw. im Falle der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variation" des Na-α-Hydroxysulfonats aus dem entsprechenden Dialdehyd und des Bis-WITTIG-Salzes unter Rühren in dem gewählten Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert. Unter N_2-Gas wurde die Base in geringem bei der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" in größerem Überschuß hinzugegeben. Dann wurde die Mischung 6-8 h auf 70-100°C erwärmt. Bei der Basenzugabe bildeten sich die intensiv gefärbten Ylide. Nach Beendigung der Reaktion wurde das feste gefärbte Umsetzungsprodukt aus der Suspension abfiltriert und im SOXHLET-Extraktor erschöpfend extrahiert. Anschließend wurden die Substanzproben bei 80°C im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 getrocknet. Zur Umlagerung wurden die Polymeren mit katalytischen Jodmengen in abs. Xylol 8 h am Rückfluß gekocht. Bei der Anwendung der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion bildeten sich von vornherein die trans-Verbindungen.

52C) HORNER-Reaktion -- Unter kräftigem Rühren wurden genau äquivalente Mengen des Dialdehydes und des entsprechenden Bis-phos-

phonates bzw. Bis-phosphinoxides in dem gewählten Reaktionsmedium gelöst oder suspendiert und portionsweise mit einem großen Überschuß festen K-tert.-Butanolats als Base versetzt. Der dabei entstehende intensiv farbige metallierte Komplex reagierte innerhalb von 6-8 h im auf 80° bis 120°C erwärmten Lösungsmittel zum gefärbten polymeren Produkt. Bei der Verwendung von Phosphonaten wurde die Suspension mit 15%iger CH_3COOH neutralisiert, direkt in eine Extraktionshülse filtriert und der Rückstand im SOXHLET-Apparat mit Äthanol, Wasser und Aceton in einigen Fällen auch mit Benzol erschöpfend extrahiert. Bei der Verwendung von Phosphinoxiden wurde die Reaktionslösung mit aqua dest. aufgenommen, filtriert und analog aufgearbeitet. Die isolierten Substanzen wurden bei 80° C im Vakuum über P_2O_5 und KOH getrocknet.

53) Poly(2,5-thienylenvinylen) (22)[62]

53/1) Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 52A) aus 0,85 g (4 mmol) N-(5-Methyl-2-thenyliden)-p-chloranilin (121) in 40 ml abs. DMF mit 1,12 g (10 mmol) K-tert.-Butanolat als Base.

Ausb. 0,30 g (≈55 % d.Th.), eines schwarzbraunen feinkristallinen Pulvers

$(C_6H_4S)_n$ $(108,16)_n$

Ber.	C 66,62	H 3,73	S 29,64
Gef.	H 64,34	H 4,05	S 23,89

IR-Spektrum S.113, Elektronenspektrum S.127

53/2) 3,5274 g (5 mmol) 2,5-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-thiophendichlorid (21) und 1,9215 g (5 mmol) Dinatrium-α,α'-dihydroxy-2,5-dimethylthiophen-α,α'-disulfonat (20) wurden nach der Vorschrift 52B) in 100 ml abs. DMF mit 4,4 g (≈40 mmol) K-tert.-Butanolat als Base umgesetzt. Bei der Aufarbeitung wurde auch DMF als Extraktionsmittel verwendet.

Ausb. 0,32 g (29,6 % d.Th.)

54) Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (23)

54/1) Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 52B) aus 3,5274 g (5 mmol) 2,5-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-thiophendichlorid

(21)[62] und 1,5109 g (5 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxyäthan-1,2-disulfonat (19) in 40 ml abs. DMF mit 1,9 g (≈17 mmol) K-tert.-Butanolat als Base.

Ausb. 0,65 g (ca. 97 % d.Th.) eines schwarzbraunen Pulvers.

$(C_8H_6S)_n$ $(134,20)_n$

Ber.	C 71,60	H 4,51	S 23,89
Gef.	C 70,74	H 5,23	S 25,17

IR-Spektrum S.113, Elektronenspektrum S.127

54/2) Aus 1,7637 g (2,5 mmol) 2,5-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-thiophendichlorid (21) und 0,4806 g (2,5 mmol) 2,5-Thienylendipropenal (48)[50] wurde nach der Vorschrift 52B) in 40 ml abs. DMF mit 0,7 g (6,25 mmol) K-tert.-Butanolat als Base das Polymere 23 in 70%iger Ausbeute (0,46 g) hergestellt. Nach der Reinigung durch Extraktion wurde die dunkelbraune Substanz in abs. Xylol umgelagert.

55) Poly(p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (90)[164]

3,6331 g (5 mmol) p-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (94)[113] und 1,5109 g (5 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxyäthan-1,2-disulfonat (19) wurden nach der Vorschrift 52B) in 40 ml abs. DMF mit 3,00 g (27 mmol) K-tert.-Butanolat umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausb. 0,25 g (39 % d.Th.) eines orangefarbenen Pulvers

$(C_{10}H_8)_n$ $(128,18)_n$

Ber.	C 93,71	H 6,24
Gef.	C 60,37	H 3,68

IR-Spektrum S.109, Elektronenspektrum S. 90

56) Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (91)

56/1) Die Darstellung der Verbindung 91 erfolgte aus 0,3078 g (1,25 mmol) 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50) und 0,9495 g (1,25 mmol) 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-2,5-dimethoxybenzoldichlorid (74)[114] in 40 ml abs. DMF unter Zugabe von 0,50 g (4,5 mmol) K-tert.-Butanolat . Dabei konnte eine rotbraune Ylidfärbung beobachtet werden. Die nach der allgemeinen Vorschrift 52B) hergestellte Substanz wurde

anschließend in abs. Benzol umgelagert.

Ausb. 0,45 g (96 % d.Th.) eines rotbraunen Pulvers

$(C_{12}H_{12}O_2)_n$ $(188,23)_n$

Ber.	C 76,57	H 6,43
Gef.	C 71,20	H 6,18

IR-Spektrum S.110, Elektronenspektrum S.126

56/2) 3,7980 (5 mmol) 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-2,5--dimethoxybenzoldichlorid (74) und 1,5109 g (5 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxyäthan-1,2-disulfonat (19) wurden unter Zugabe von 3,00 g (≈27 mmol) K-tert.-Butanolat nach der Vorschrift 52B) zum Produkt 91 umgesetzt. Bei der Basenzugabe konnte eine rotbraune Ylidfärbung beobachtet werden.

Ausb. 0,10 g (ca. 11 % d.Th.) eines ziegelroten Pulvers

57) Poly[p-phenylen-(2-methyl-1,3-butadien-1,4-ylen)] (92)

57/1) Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 52B) aus 0,6152 g (~8,5 mmol) Methylglyoxal (95) und 6,7325 g (≈8,5 mmol) p-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumbromid)[113] mit 2,00 g (18 mmol) K-tert.--Butanolat als Base in 50 ml abs. DMF. Das Reaktionsprodukt wurde in abs. Xylol umgelagert.

Ausb. 0,15 g (12 % d.Th.) eines gelbbraunen Pulvers

$(C_{11}H_{10})_n$ $(142,20)_n$

Ber.	C 92,91	H 7,08
Gef.	C 89,39	H 6,73

IR-Spektrum S.109, Elektronenspektrum S.126

57/2) Das Polymere 92 wurde auch nach der Vorschrift 52B) unter Anwendung der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" aus 2,8018 g (10 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxypropan-1,2-disulfonat (93) und 7,8852 (10 mmol) p-Xylylen-bis(triphenylphosponiumbromid) unter Verwendung von 5,0 g (4,4 mmol) K-tert.-Butanolat als Base hergestellt.

Ausb. 0,15 g (12 % d.Th.) eines gelbbraunen Pulvers

58) Poly(p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen-2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (96)

58/1) 0,2463 g (1 mmol) 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50) und 0,6996 g (1 mmol) p-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumchlorid) (98)[113] wurden unter Zugabe von 0,4 g (≈3,6 mmol) K-tert.-Butanolat nach der Vorschrift 52B) zum Produkt 96 umgesetzt. Nach der Extraktion und Umlagerung konnten 0,10 g (33 % d.Th.) eines dunkelbraunen Pulvers isoliert werden.

$(C_{22}H_{20}O_2)_n$ $(316,40)_n$

Ber.	C 83,91	H 6,37	C:H =13,17
Gef.	C 64,40	H 4,91	C:H =13,12

IR-Spektrum S.110, Elektronenspektrum S.126

58/2) Die Darstellung erfolgte aus 0,9311 g (5 mmol) p-Phenylendipropenal (97)[89] und 3,7980 g (5 mmol) 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-2,5-dimethoxybenzoldichlorid (74)[114] nach der Vorschrift 52B) in 80 ml abs. DMF mit 1,50 g (13,6 mmol) K-tert.-Butanolat als Base. Ausb. 1,45 g (91 % d.Th.) eines rotbraunen Pulvers, das in abs. Xylol umgelagert wurde.

59) Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen-2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3-butadien-1,4-ylen) (99)

Aus 0,2403 (1,25 mmol) 2,5-Thienylendipropenal (48) und 0,9495 g (1,25 mmol) 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-2,5-dimethoxybenzoldichlorid (74) wurde nach der Vorschrift 52B) in 40 ml abs. DMF mit 0,50 g (4,5 mmol) K-tert.-Butanolat als Base die Verbindung 99 hergestellt. Nach der Extraktion und Umlagerung lagen 0,15 g (≈38 % d.Th.) der Substanz als ein schwarzes Pulver vor.

$(C_{20}H_{18}O_2S)_n$ $(322,43)_n$

Ber.	C 74,50	H 5,63	S 9,94	C:H =13,23
Gef.	C 69,34	H 5,22	S 10,85	C:H =13,28

IR-Spektrum S.110, Elektronenspektrum S.126

60) Poly(2,5-thienylen-1,3,5-hexatrien-1,6-ylen) (100)

60/1) Nach der allgemeinen Vorschrift 52B) wurden 0,7008 g (5 mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86)[117] und 3,6925 (5 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (35)[85] mit $LiOCH_3$-Lösung (aus 4 g Li in 1000 ml CH_3OH) als Base in abs. DMF zum Produkt 100 umgesetzt. Die erhaltene Substanz wurde durch Extraktion gereinigt und in abs. Toluol umgelagert.

Ausb. 0,25 g (31 % d.Th.) eines schwarzen Pulvers

$(C_{10}H_8S)_n$ $(160,24)_n$

Ber.	C 74,96	H 5,03	S 20,01
Gef.	C 72,16	H 4,67	S 15,81

IR-Spektrum S.113, Elektronenspektrum S.127

60/2) Die Darstellung wurde genau wie in 60/1) beschrieben jedoch in einem Gemisch aus 80 ml DMF und 20 ml Äthanol durchgeführt.

Ausb. 0,20 g (25 % d.Th.) eines schwarzbraunen Pulvers nach der Umlagerung in abs. Xylol.

60/3) Aus 1,4016 g (10 mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86) und 3,2829 g (10 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27)[81] wurde nach der Vorschrift 52C) aber ohne Lösungsmittel durch Erwärmen der Komponenten mit 3,5 g (≈31 mmol) K-tert.-Butanolat die Verbindung 100 erhalten. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde noch 1 h auf 90°C erhitzt. Anschließend wurde das Produkt mit Äthanol aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet.

Ausb. 0,5 g (≈31 mmol) eines braunschwarzen Pulvers

60/4) Der gleichgroße Reaktionsansatz wie unter 60/3) wurde nach der Vorschrift 52C) in abs. Benzol mit 4,4 g (≈40 mmol) K-tert.-Butanolat zur Reaktion gebracht.

Ausb. 0,95 g (65 % d.Th.) eines schwarzbraunen Pulvers

60/5) Die Verwendung von HMPT als Lösungsmittel führte bei dem gleichen Reaktionsansatz wie 60/4) zu einer Ausbeute von 1,6 g (≈100 % d.Th.). Die Darstellung wurde nach der Vorschrift 52C) durch-

geführt und führte nach 4stündigem Erhitzen der Reaktionslösung auf 110°C zu dem braunschwarzen Polymeren.

60/6) Die Durchführung der gleichen Reaktion in 100 ml Testbenzin bei 180°C mit 3,0 g (13,6 mmol) K-tert.-Butanolat als Base ergab die Substanz 100 in quantitativer Ausbeute (1,6 g) als ein braunschwarzes Pulver.

61) Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7-octatetraen-1,8-ylen) (101)

61/1) Die Darstellung der Verbindung erfolgte nach der Vorschrift 52B) aus 0,3504 g (2,5 mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86) und 1,9100 g (2,5 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (38)[85] unter Zugabe einer $LiOCH_3$-Lösung (aus 4 g Li in 1000 ml CH_3OH). Die Base wurde dabei solange zu der Lösung der Ausgangsverbindungen in 50 ml abs. DMF getropft, bis die Reaktionsmischung dauerhaft alkalisch reagierte.

Ausb. 0,21 g (≈43 % d.Th.) eines schwarzbraunen Pulvers

$(C_{12}H_{10}S)_n$ $(186,28)_n$

Ber.	C 77,37	H 5,41	S 17,21	C:H =14,30
Gef.	C 64,38	H 4,52	S 13,65	C:H =14,24

IR-Spektrum S.113, Elektronenspektrum S.127

61/2) Nach der allgemeinen Vorschrift 52C) konnte die Verbindung 101 aus 0,3504 g (2,5 mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86) und 0,8858 g (2,5 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) in 80 ml abs. Toluol unter Verwendung von 1,2 g (10,7 mmol) K-tert.-Butanolat als Base gewonnen werden.

Ausb. 0,35 g (76 % d.Th.) eines schwarzbraunen Pulvers

61/3) 1,0761 g (2,5 mmol) Äthylen-Bis(diphenylphosphinoxid) (30)[75] und 0,4806 g (2,5 mmol) 2,5-Thienylendipropenal (48) wurden mit 1,2 g (10,7 mmol) K-tert.-Butanolat als Base in 50 ml abs. DMF nach der Vorschrift 52C) zur Verbindung 101 umgesetzt.

Ausb. 0,35 g (76 % d.Th.) eines schwarzbraunen Pulvers

62) Poly(p-phenylen-1,3,5-hexatrien-1,6-ylen) (102)[164]

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 52C) aus 1,3414 g (10 mmol) Terephthalaldehyd (84) und 3,2829 g (10 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) in 80 ml abs. Toluol unter Zugabe von 4,48 g (40 mmol) K-tert.-Butanolat.

Ausb. 0,60 g (39 % d.Th.) eines ziegelroten Pulvers

$(C_{12}H_{10})_n$ $(154,21)_n$

Ber.	C 93,46	H 6,54
Gef.	C 70,26	H 6,09

IR-Spektrum S.109, Elektronenspektrum S.126

63) Poly(p-phenylen-1,3,5,7-octatetraen-1,8-ylen) (103)[85]

Nach der allgemeinen Vorschrift 52C) für die Anwendung der HORNER--Reaktion wurde die Verbindung 103 aus 0,3353 g (2,5 mmol) Terephthalaldehyd (84), 0,8858 g (2,5 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) und 1,2 g (10,7 mmol) K-tert.-Butanolat hergestellt. Das zunächst tief englisch-rot gefärbte Produkt verblasste innerhalb einer zweijährigen Lagerung zu einem ziegelroten Pulver.

Ausb. 0,25 g (≈55 % d.Th.)

$(C_{14}H_{12})_n$ $(180,25)_n$

Ber.	C 93,29	H 6,71
Gef.	C 73,92	H 5,83

IR-Spektrum S. 109, Elektronenspektrum S.126

64) Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9-decapentaen-1,10-ylen) (104)[164]

Die Darstellung der Verbindung 104 erfolgte nach der Vorschrift 52C) aus 0,9311 g (5 mmol) p-Phenylendipropenal (97)[89] und 1,6415 g (5 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) unter Verwendung von 2,2 g (20 mmol) K-tert.-Butanolat als Base.

Ausb. 1,0 g (≈100 % d.Th.) eines orangefarbenen Pulvers, das sich während einer zweijährigen Lagerung zu einem ockerfarbenen Produkt wandelte.

$(C_{16}H_{14})_n$ $(206,19)_n$

Ber. C 93,16 H 6,84

Gef. C 77,07 H 5,26

IR-Spektrum S.109, Elektronenspektrum S.126

65) Poly(p-phenylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) (105)

Die Verbindung 105 wurde gemäß der Vorschrift 52C) aus 0,8858 g (2,5 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) und 0,4656 g (2,5 mmol) p-Phenylendipropenal (97) unter Verwendung von 1,2 g (10,7 mmol) K-tert.-Butanolat als Base und in 60 ml abs. Toluol hergestellt.

Ausb. 0,30 g (52 % d.Th.) eines orangefarbenen Pulvers, dessen Farbe sich in 2jähriger Lagerung nach ockerfarben veränderte.

$(C_{18}H_{16})_n$ $(232,33)_n$

Ber. C 93,06 H 6,94

Gef. C 65,69 H 6,12

IR-Spektrum S.109, Elektronenspektrum S.126

66) Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5-hexatrien-1,6-ylen) (106)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 52C) aus 1,6414 g (5 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) und 0,9709 g (5 mmol) 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd (107) in 60 ml abs. Toluol unter Zugabe von 2,24 g (10 mmol) K-tert.-Butanolat.

Ausb. 0,43 g (≈40 % d.Th.) in Form eines tiefroten Pulvers

$(C_{14}H_{14}O_2)_n$ $(214,27)_n$

Ber. C 78,48 H 6,59 C:H =11,91

Gef. C 68,18 H 5,70 C:H =11,96

IR-Spektrum S.110, Elektronenspektrum S.126

67) Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5,7-octatetra-1,8-ylen) (108)

Aus o,8858 g (2,5 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) und 0,4852 g (2,5 mmol) 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd (107) wurde analog 52C) mit 1,2 g (10,7 mmol) K-tert.-Butanolat als Base im Lösungsmittel abs. Toluol die Verbindung 108 erhalten.

Ausb. 0,20 g (≈33% d.Th.) in Form eines schwarzroten Pulvers

$(C_{16}H_{16}O_2)_n$ $(240,31)_n$

Ber. C 79,97 H 6,71

Gef. C 73,88 H 5,77

IR-Spektrum S.110, Elektronenspektrum S.126

68) Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5,7,9-decapentaen-1,10-ylen) (109)

Die Darstellung der Verbindung 109 erfolgte nach der Vorschrift 52C) aus 0,4703 g (1,25 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) und 0,3078 g (1,25 mmol) 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50) in 80 ml abs. Toluol unter Zugabe von 0,6 g (ca. 5,5 mmol) K-tert.-Butanolat als Base.

Ausb. 0,12 g (≈36 % d.Th.) eines dunkelbraunen Pulvers

$(C_{18}H_{18}O_2)_n$ $(266,34)_n$

Ber. C 81,17 H 6,81 C:H =11,92

Gef. C 65,06 H 5,45 C:H =11,94

IR-Spektrum S.110, Elektronenspektrum S.126

69) Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12--ylen) (110)

Aus 0,4429 g (1,25 mmol) 2,4-Hexadien-1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) und 0,3078 g (1,25 mmol) 2,5-Dimethoxy-p-phenylendipropenal (50) wurde nach der Vorschrift 52C) in 50 ml abs. Toluol unter Zugabe von 0,6 g (5,36 mmol) K-tert.-Butanolat die Verbindung 110 synthetisiert.

Ausb. 65 mg (17 % d.Th.) eines roten Pulvers

$(C_{20}H_{20}O_2)_n$ $(292,38)_n$

Ber. C 82,16 H 6,89

Gef. C 72,84 H 5,52

IR-Spektrum S.110, Elektronenspektrum S.126

70) Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7,9-decapentaen-1,10-ylen) (111)

Die Herstellung der Verbindung 111 erfolgte nach der Vorschrift 52C) aus 0,4806 g (2,5 mmol) 2,5-Thienylendipropenal (48) und 0,8207 g (2,5 mmol) 2-Buten-1,4-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (27) in 60 ml abs.

Toluol unter Zugabe von 1,2 g (10,7 mmol) K-tert.-Butanolat.

Ausb. 0,50 g (94 % d.Th.) in Form eines dunkelrotbraunen Pulvers

$(C_{14}H_{12}S)_n$ $(212,32)_n$

Ber.	C 79,20	H 5,70	S 15,10
Gef.	C 58,18	H 5,35	S 15,18

IR-Spektrum S.113, Elektronenspektrum S.127

71) Poly(2,5-thienylen-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1,12-ylen) (112)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift 52C) wurde aus 0,4702 g (2,446 mmol) 2,5-Thienylendipropenal (48) und 0,8666 g (2,446 mmol) 2,4-Hexadien--1,6-ylen-bis(phosphonsäurediäthylester) (39) in 60 ml abs. Toluol unter Zugabe von 1,12 g (10 mmol) K-tert.-Butanolat die Verbindung 112 hergestellt.

Ausb. o,5o g (86 % d.Th.) eines mittelbraun gefärbten Pulvers

$(C_{16}H_{14}S)_n$ $(238,35)_n$

Ber.	C 80,63	H 5,92	S 13,45
Gef.	C 57,39	H 5,14	S 13,73

IR-Spektrum S.113, Elektronenspektrum S.127

72) Poly(p-phenylennitrilo-1,2-äthandiylidennitril) (114)

2,7036 g (25 mmol) p-Phenylendiamin (113) und 7,5544 g (25 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxyäthan-1,2-disulfonat (19) wurden in 60 ml Eisessig mit 2 ml konz. HCl 40 h unter N_2-Schutzgas am Rückfluß gekocht. Dann wurde ein Überschuß des Disulfonats 19 hinzugefügt und nochmals 3 h zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und sorgfältig mit Wasser und Äthanol gewaschen. Anschließend wurde das braunschwarze Pulver im SOXHLET-Apparat mit Wasser, Äthanol und Aceton erschöpfend extrahiert.

Ausb. 3,1 g (≈ 95 % d.Th.) eines dunkelbraunen Pulvers

$(C_8H_6N_2)_n$ $(130,15)_n$

Ber.	C 73,83	H 4,65	N 21,52
Gef.	C 58,56	H 5,02	N 13,57

IR-Spektrum S.112, Elektronenspektrum S.127

73) Poly(methinhydrazindiylidenmethin) (115)

In der beschriebenen Standartapparatur wurden 1,6011 g (5 mmol) Dinatrium-1,2-dihydroxyäthan-1,2-disulfonat (19) und 0,6894 g (5 mmol) Hydraziniumsulfat in Eisessig gelöst und 18 h unter N_2-Schutzgas am Rückfluß gekocht. Nach dem Hinzufügen von weiteren 0,5 ml HCl wurde die Mischung weitere 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden nochmals 0,80 g (ca. 2,5 mmol) des Disulfonats 19 hinzugefügt und die Reaktion nach 20 h abgebrochen. Die Suspension wurde filtriert und der braunschwarze Rückstand mit Alkohol und Wasser sorgfältig gewaschen. Der Niederschlag wurde im SOXHLET-Apparat mit Äthanol, Wasser, DMF und Aceton erschöpfend extrahiert.

Ausb. 0,10 g (37 % d.Th.) eines schwarzen feinkristallinen Pulvers

$(C_2H_2N_2)_n$ $(54,05)_n$

Ber.	C 44,44	H 3,73	N 51,83
Gef.	C 44,53	H 3,03	N 49,96

IR-Spektrum S.112, Elektronenspektrum S.127

74) Poly(p-phenylenvinylen) (116)[164]

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 52A) aus 2,30 g (10 mmol) N-(4-Methylbenzyliden)-p-chloranilin (122) in 30 ml abs. DMF unter Verwendung von 2,20 g (ca. 20 mmol) K-tert.-Butanolat. Dabei konnte eine Farbänderung der Lösung über rot, violett nach dunkelblau beobachtet werden. Das Produkt fiel in quantitativer Ausbeute (1,0 g) als ein mittelbraunes Pulver an.

$(C_8H_6)_n$ $(102,09)_n$

Ber.	C 94,08	H 5,92	C:H =15,89
Gef.	C 70,80	H 4,63	C:H =15,29

IR-Spektrum S. 109, Elektronenspektrum S.126

75) Poly(2,5-furylenvinylen) (117)

5,0 g (50 mmol) Furfural und 6,4 g (50 mmol) p-Chloranilin (61) wurden in 20 ml abs. Äthanol gelöst und 4 Tage über einigen Molekularsieben (3 Å) stehengelassen. Dann wurde die Lösung erwärmt und das Lösungsmittel

schließlich im Vakuum abgezogen. Das N-(5-Methyl-2-furylmethin)-p--chloranilin wurde nicht in Substanz isoliert , sondern sofort in 80 ml abs. DMF gelöst und nach der Vorschrift 52A) mit 11g (100 mmol) K-tert.-Butanolat zu Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgte wie in der allgemeinen Vorschrift 52A) angegeben.

Ausb. 0,85 g (≈18,5 % d.Th.) in Form eines schwarzen Pulvers

$(C_6H_4O)_n$ (92,10)$_n$

Ber.	C 78,25	H 4,38
Gef.	C 65,78	H 4,03

IR-Spektrum S.109, Elektronenspektrum S.127

76) α,α'-Bis(p-chlorphenylimino)-2,5-dimethylthiophen (118)

In der eingangs beschriebenen Apparatur wurden 0,7 g (5 mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd (86) und 1,28 g (10 mmol) p-Chloranilin in 40 ml Äthanol 2 h am Rückfluß gekocht. Nach etwa 10 min fiel ein gelber Niederschlag in quantitativer Ausbeute (1,8 g) an. Die citronengelben Schuppen schmolzen bei 237-38°C.

$C_{18}H_{12}Cl_2N_2S$ (359,28)

Ber.	C 60,18	H 3,37	N 7,80
Gef.	C 59,76	H 3,19	

MS-Spektrum S.86, IR-Spektrum S.99, Elektronenspektrum S.116 und 117

77) N-(5-Methyl-2-thenyliden)-p-chloranilin (121)

1,26 g (10 mmol) 5-Methyl-2-thiophencarbaldehyd und 1,28 g (10 mmol) p--Chloranilin (61) wurden ohne Lösungsmittel in der unter 24) beschriebenen Apparatur 2 h bei 100°C gehalten. Es entsteht ein fester Kristallbrei, der aus Äthanol umkristallisiert 2,05 g (87 % d.Th.) blaßgelbe Nadeln vom Fp 105-107°C ergibt.

$C_{12}H_{10}ClNS$ (235,74)

Ber.	C 61,14	H 4,18	N 5,94
Gef.	C 61,05	H 4,24	N 5,54

MS-Spektrum S. 85, IR-Spektrum S.99, Elektronenspektrum S.116

78) N-(5-Methyl-2-thienyl-2-propenyliden)-p-chloranilin (122)

In der bewährten Standartapparatur wurden 1,52 g (10 mmol) 5-Methyl-2--thienylpropenal (42) und 1,28 g (10 mmol) p-Chloranilin (61) in 40 ml abs. Äthanol gelöst und 30 min bei 70°C gehalten. Beim Einengen der Lösung fiel das Anil 122 quantitativ in Form gelber Schuppen vom Fp 102-103°C an. Die Durchführung der Reaktion ohne Lösungsmittel führt nur in 60%iger Ausbeute zum Anil 122 .

$C_{14}H_{12}ClNS$ (261,78)

Ber.	C 64,24	H 4,62	N 5,35
Gef.	C 63,97	H 4,63	N 5,36

MS-Spektrum S.85, IR-Spektrum S.99, Elektronenspektrum S.116

79) N-(4-Methylbenzyliden)-p-chloranilin (119)

12,0 g (100 mmol) p-Tolylaldehyd und 12,7 g (100 mmol) p-Chloranilin (61) wurden in der Standartapparatur unter Rühren in ca. 50 ml Äthanol gelöst. Nach wenigen Minuten fiel schlagartig ein Niederschlag in Form weißlicher Schuppen aus. Ausb. 16,7 g (75 % d.Th.), Fp 119-20°C (aus Alkohol)

$C_{14}H_{12}NCl$ (229,71)

Ber.	C 73,20	H 5,27	N 6,10
Gef.	C 73,17	H 5,41	N 6,06

MS-Spektrum S.85, IR-Spektrum S.99, Elektronenspektrum S.116 und 117

80) N-(6-Methyl-2-pyridyl-methin)-p-chloranilin (123)

In der Standartapparatur wurden 12,75 g (100 mmol) p-Chloranilin (61) und 12,11 g (100 mmol) 6-Methyl-2-pyridincarbaldehyd in 50 ml Äthanol unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten fielen 19,8 g (86 % d.Th.) des Anils 123 mit dem Fp 105-06°C aus.

$C_{13}H_{11}N_2Cl$ (230,70)

Ber.	C 67,68	H 4,81	N 12,14
Gef.	C 67,80	H 4,87	N 12,16

MS-Spektrum S.85, IR-Spektrum S.99, Elektronenspektrum S.116

81) 2,3-Bis(p-chlorphenylimino)-butan (124)

4,3 g (50 mmol) Diacetyl und 12,7 g (100 mmol) p-Chloranilin (61) wurden in abs. Äthanol gelöst und unter N_2-Schutzgas 4 Tage über etwa 5 g Mole-

kularsieben(3 Å) stehengelassen. In der tiefroten Lösung bildeten sich einige gelbe Kristallaggregationen. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand aus Methanol/Petroläther umkristallisiert. So wurden 4,3 g (28 % d. Th.) der Substanz als hellgelbe Rhomben mit dem Fp von 187-88°C erhalten.

$C_{16}H_{14}N_2Cl_2$ (305,21)

Ber.	C 62,97	H 4,62	N 9,18
Gef.	C 62,85	H 4,70	N 9,03

MS-Spektrum S.85, IR-Spektrum S.99, Elektronenspektrum S.116

82) Dinatrium-1,2-dihydroxy-1,2-propandisulfonat (93)

Nach der Vorschrift 19B) wurde das Na-α-Hydroxysulfonat 93 hergestellt. 9,505 g (50 mmol) $Na_2S_2O_5$ und 3,603 g (50 mmol) Methylglyoxal (95) wurden in Wasser gelöst, 12 h bei Zimmertemperatur gerührt und gefriergetrocknet. Es bildet sich das spröde gelbstichig weiße Produkt 93, das hygroskopische Eigenschaften zeigt.

$C_3H_6Na_2O_8S_2$ (280,18)

Ber.	C 12,86	H 2,16
Gef.	C 12,67	H 2,26

IR-Spektrum S.98

5. Zusammenfassung

Gemäß der Aufgabenstellung wurden zunächst grundlegende Untersuchungen zur WITTIG-Reaktion und zur PO-aktivierten Olefinierung durchgeführt. Es konnte eine neue stereobegünstigte, unter bestimmten Bedingungen stereospezifische WITTIG-Reaktion, die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante", gefunden werden. Dabei wird statt des üblichen Aldehyds das Na-α-Hydroxysulfonat aus dem entsprechenden Aldehyd in die WITTIG-Reaktion eingebracht. Als Vorteile dieser Reaktion können gelten:

1) kurze Dauer (2-3 h für einen 5 mmol-Ansatz)
2) geringe Lösungsmittelmengen (meist DMF)
3) milde energiesparende Reaktionsbedingungen
4) Einsatz einer gut wägbaren, lagerfähigen Form der Carbonylkomponente
5) Verwendung der lagerfähigen festen Base K-tert.-Butanolat
6) Erhalt eines sterisch einheitlichen Reaktionsproduktes

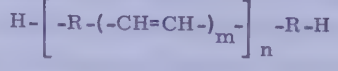
Die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion wurde für die Darstellung des 4-Methoxy-4`-nitrostilbens (1) unter Variation der Base, des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur) ausführlich untersucht (siehe S.13).

Zahlreiche Anwendungsbeispiele für die WITTIG-Reaktion aliphatischer und aromatischer Mono- und Dinatrium-α-hydroxysulfonate mit verschiedenen Mono- und Di-WITTIG-Salzen zur Oligomeren- und Polymerenherstellung wurden präparativ durchgeführt (siehe S. 22, S. 27 ; siehe auch G. Koßmehl und B. Bohn, Angew. Chem. 85, 230 (1973)).

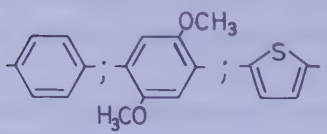
Schließlich konnte für die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen und diskutiert werden (siehe S. 30).

Durch zahlreiche Versuche war es möglich, den Anwendungsbereich von Na-α-Hydroxysulfonaten für die PO-aktivierte Olefinierung (HORNER--Reaktion) einzugrenzen (siehe S. 36) .

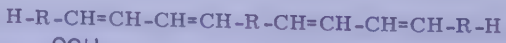
Ein wenig bekanntes Verfahren zur Herstellung von Propenalen aus den entsprechenden Carbaldehyden und (Formylmethylen) triphenylphosphoran wurde weiterentwickelt und zur Darstellung mehrerer noch nicht beschriebener α,β-ungesättigter Aldehyde benutzt. Die Überlegenheit dieser WITTIG-Reaktion, die in durchweg besseren Ausbeuten zu relativ sauberen Propenalen führt, gegenüber der Aldoladdition als Darstellungsverfahren für die gleichen Produkte wurde präparativ belegt (siehe S. 45 ; siehe auch G. Koßmehl und B. Bohn, Chem. Ber. 107, 2791 (1974)).
Die Darstellung des bisher nur durch umständliche Mehrstufenreaktionen zugänglichen Mucondialdehyds gelang nach der WITTIG-Reaktion in einem Einstufenprozess in guter Ausbeute (siehe S. 48 ; siehe auch G. Koßmehl und B. Bohn, Chem. Ber. 107, 710 (1974)).
Im Zuge der Darstellungen oligomerer und polymerer Alkapolyene wurden im einzelnen die zum Teil noch nicht beschriebenen oder auf anderem Wege synthetisierten Alkapolyene des Typs

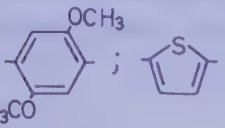


m = 1, 2, 3, 4, 5, 6
n = 1, 2, 3

mit R = 

hergestellt. Als Darstellungsmethoden dienten die WITTIG-Reaktion, die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion und die PO-aktivierte Olefinierung (siehe S. 52) .
In Ergänzung der Reihe der hergestellten oligomeren und polymeren Butadienylene wurden Verbindungen mit aromatischen Systemen verschiedener Struktur synthetisiert :

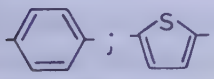


mit R = 

(siehe S. 62)

Um den Einfluß von N-Atomen in der olefinischen Kette auf die Eigenschaften der Verbindungen zu studieren, wurden die den Butadienylenen analogen Azine

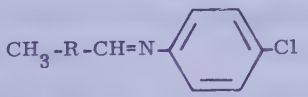
H-R-CH=N-N=CH-R-CH=N-N=CH-R-H

mit R =  ;

hergestellt (siehe S. 66) .

Die synthetisierten polymeren und oligomeren den Butadienylenen analogen Azomethine ergänzten die Vergleichsmöglichkeiten für strukturabhängige Eigenschaften (siehe S. 51, S. 79).

Die den Vinylenen analogen Azomethine der allgemeinen Struktur

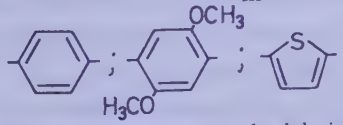


mit R = ;

sind meist noch nicht beschriebene Verbindungen (siehe S. 51) . Sie dienten als Ausgangssubstanzen für die Polymerenherstellung nach der SIEGRIST-Synthese.

Die bei der Oligomerendarstellung nach der WITTIG-Synthese, der "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion und der PO-aktivierten Olefinierung erworbenen Erfahrungen wurden bei der Darstellung der Poly(arylenalkapolyenylene) und der Poly(heteroarylenalkapolyenylene) der folgenden allgemeinen Struktur berücksichtigt (siehe S. 68) :

.....-R-(-CH=CH-)$_m$-..... m = 1, 2, 3, 4, 5, 6

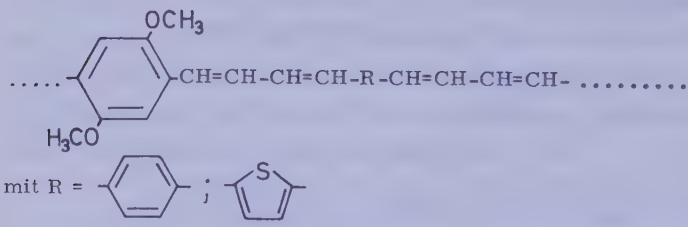
mit R =  ;

Zur Polymerendarstellung wurde dabei erstmalig ein Bisphosphinoxid, das Äthylen-bis(diphenylphosphinoxid), verwendet.

Die Anilsynthese nach SIEGRIST, deren präparative Anwendung bisher nur für Oligomere beschrieben wurde, konnte erfolgreich zur Herstellung von Poly(arylenvinylenen) bzw. Poly(heteroarylenvinylenen) angewendet werden (siehe S. 69).

Die "Na-α-Hydroxysulfonat-Variante" der WITTIG-Reaktion, die neben der WITTIG-Reaktion und der PO-aktivierten Olefinierung, zur Darstellung der Polymeren diente, führt genau wie bei der Oligomerensynthese bevorzugt zu den trans-Verbindungen (siehe S.27) .

In der Reihe der polymeren Butadienylene wurden auch Polymere mit verschiedenen aromatischen Systemen im Molekül hergestellt (siehe S. 73) :



Alle synthetisierten Verbindungen wurden nach den herkömmlichen spektroskopischen Methoden untersucht (siehe S. 80 ff.) . Neben den spektroskopischen Daten wurden die Elementaranalysen zur Identitätssicherung der Verbindungen herangezogen.

HMO-Berechnungen gestatteten nach Erstellung der Regressionsgeraden für $1/\lambda_{max} = f(\Delta x_i)$ die Berechnung der λ_{max}-Werte bzw. der konkreten Energien des optischen Überganges (π,π^*-Übergang) für bestimmte Substanzklassen (siehe S. 128). Die Korrelation der Bindungsordnungen mit den kristallographisch bestimmten Bindungslängen zeigte eine erstaunlich gute qualitative Übereinstimmung der Daten und führte zu einer Eichkurve, die es gestattete, Bindungslängen in ähnlichen koplanaren Verbindungen über die errechneten Bindungsordnungen zu ermitteln (siehe S. 139) .

Die Ergebnisse der HMO-Berechnungen unterstützen die Vorstellungen einer Verdrillung der Moleküle von Azomethinen und Azinen um die N-Einfachbindung.

Durch die Kopplung von Datensystem und MS-Gerät konnte die reversible Aufnahme von Wasser und O_2 von verschiedenen Poly(arylenalkapolyenen) bzw. von H_2O durch Poly(2,5-thienylenalkapolyenylene) bewiesen werden. Untersucht wurden dazu die Polymeren mit langen olefinischen Ketten (m = 5 bzw. 6) zwischen den Aromatenbausteinen (siehe S. 147).

Die temperaturkontrollierte massenspektrometrische Restgasbestimmung für einige der Polymeren, ein in dieser Form erstmals durchgeführtes Verfahren, bestätigte die Ergebnisse der DTA-Untersuchungen.

Die thermooxidative Beständigkeit aller synthetisierten Polymeren wurde durch DTA-Messungen ermittelt und ihre Abhängigkeit von der chemischen Struktur studiert (siehe S. 157).

Die elektrische Leitfähigkeit der oligomeren und polymeren Alkapolyene wurde bestimmt und in Abhängigkeit von der chemischen Struktur und den gemessenen λ_{max}-Werten diskutiert (siehe S. 160). Die höchste spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeit wurde für das Poly(2,5-thienylen-1,3-butadien-1,4-ylen) mit $\sigma_{298°K} = 1,9 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$ gemessen.

6. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
Äqu.	Äquivalent
Ausb.	Ausbeute
Ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
C-T-	charge-transfer
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d.Th.	der Theorie
Erf.	Erfinder
Fa.	Firma
Fp.	Schmelzpunkt
Frk.	Fraktion
GC	Gaschromatographie
Gef.	gefunden
HMO	Hückel Molecul Orbital
HMPT	N, N, N', N', N'', N''-Hexamethyl-phosphorsäuretriamid
Kp.	Siedepunkt
NBS	N-Bromsuccinimid
rel.	relativ
S.	Seite
stg.	stündig
Sufo	Summenformel
Tab.	Tabelle
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	unter anderem, und andere
usw.	und so weiter
verd.	verdünnte
z.T.	zum Teil

7. Literaturverzeichnis

1) M. Härtel, G.Koßmehl, G.Manecke, W.Wille, D.Wöhrle und D. Zerpner, Makrom. Chem. 29/30 , 307 (1973)

2) A.Szent-Györgyi, Science 93, 609 (1941)

3) A.Szent-Györgyi, Nature 148, 157 (1941)

4) F.Gutmann und L.E.Lyons : Organic Semiconductors, John Wiley&sons, Inc.,New York, London, Sydney , 1967

5) J.E.Katon : Organic Semiconducting Polymers, Marcel Dekker, Inc. , New York, 1968

6) Ya.M.Paushkin, T.P.Vishnyakova, A.F.Lunin und S.A.Nizova : Organic polymer semiconductors, John Wiley & sons, New York, Toronto, 1974

7) G.Koßmehl und G.Manecke, Chemie-Ing.-Technik 39, 1041 (1967) und 39, 1079 (1967)

8) A.Rembaum, J. Polymer Sci. (C), 29, 157 (1970)

9) H.Mark, Israel J. of Chem. 10, 407 (1972)

10) H.Meier, Chimia 27, 263 (1973)

11) V.Hadek, H.Noguchi und A.Rembaum, Macromolecules 4, 494 (1971)

12) Y.Matsunaga und Y.Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 3375 (1972)

13) F.Wudl, D.Wobschall und E.J.Hufnagel, J. Am. Chem. Soc. 94, 670 (1972)

14) K.Kan und Y.Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 2096 (1972)

15) J.Ferraris, D.O.Cowan, V.Walatka und J.H.Perlstein, J. Am. Chem. Soc. 95, 948 (1973)

16) F.Wudl und E.W.Southwick, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 254

17) H.Meier, W.Albrecht, U.Tschirwitz und E.Zimmerhackl, Ber. der Bunsenges. für physik. Chem. 77, 843 (1973)

18) W.A.Little, Physic. Rev. 134 A, 1416 (1964)

19) H. Meier, Angew. Chem. 77, 633 (1965)

20) US Pat. 3 229 469 v. 18. 1. 1966, Monsanto Chemical Co. , Erf. J. E. Katon

21) H.Meier und A.Haus, Angew. Chem. 72, 17 (1960)

22) H.Meier und W.Albrecht, Ber. der Bunsenges. für physik. Chem. 73, 86 (1969)

23) G.B.F.Goff, Brit. Pat. 804 911, 1958

24) J.Rochlitz, Chem. Ztg. 96, 5161 (1972)

25) Bodo Bohn, Diplomarbeit, FU Berlin 1971

26) G.Koßmehl unveröffentlicht

27) J.Danhäuser und G.Manecke, Makrom. Chem. 84, 238 (1965)

28) G.Manecke und J.Kautz, Tetrahedron letters 1972, 629

29) G.Manecke und J.Kautz, Makrom. Chem. 172, 1 (1973)

30) A.E.Siegrist, P.Liechti, H.R.Meyer und K.Weber, Helv. chim. Acta, 52, 253 (1969)

31) G.A.Lapitskii, S.M.Makin und A.A.Berlin, Vysokomol. soyed. A 9, 1274 (1967)

32) G.Wittig und G.Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953)

33) U.Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959)

34) S.Trippett, The Wittig Reaction, Quart. Rev. 17, 406 (1963)

35) A.Maerkert, The Wittig Reaction, Org. Reactions 14, 270 ff. (1965)

36) H.J.Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 u. 651 u. 850 (1965)

37) A.W.Johnson, Ylid chemistry, Academic Press, New York, 1966

38) W.v.E.Doering und A.K.Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 77, 521 (1955)

39) K.A.Ostoja Starzewski, H.Bock und H.tom Dieck, Angew. Chem. 23, (1974)

40) G.Wittig, H.D.Weigmann und M.Schlosser, Chem. Ber. 94, 676 (1961)

41) M.Schlosser und K.F.Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967)

42) H.J.Bestmann und O.Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962)

43) M.Schlosser und K.F.Christmann, Angew. Chem. 78, 677 (1966)

44) H.J.Bestmann, W.Stransky unveröffentlicht aus Fortschritte der chem. Forschung 20, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1971

45) S.V.McKinley und J.W.Rakshys, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 134

46) F.Camps, J.Castells, J.Font und F.Vela, Tetrahedron Letters 20, 1715 (1971)

47) R.Michels und W.Heitz, Vortrag auf dem IUPAC-Symposium , III-44, Helsinki 1972

48) W.Heitz und R.Michels, Liebigs Ann. Chem. 1973, 227

49) H.J.Bestmann und H.Schulz, Angew. Chem. 73, 27 (1961)

50) G.Koßmehl und B.Bohn, Chem. Ber. 107, 2791 (1974)

51) G.Koßmehl und B.Bohn, Chem. Ber. 107, 710 (1974)

52) R.T.Brown, G.F.Smith, J.Poisson und N.Kunesch, J. Am. Chem. Soc. 95, 5778 (1973)

53) L.D.Bergelson, V.A.Vaver, L.I.Barsukow und M.M.Shemyakin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 143, 111 (1962)

55) U.Schöllkopf, Dissertation, Tübingen 1955

56) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin , 1964 S. 364

57) R.Ketcham, D.Jambotkar und L.Martinelli, J. Org. Chem. 27, 4666 (1962)

58) T.D.Stewart und C.H.Donally, J. Am. Chem. Soc. 54, 3559 (1932)

59) G.Wittig, Angew. Chem. 68, 505 (1956)

60) K.Friedrich und H.G.Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959)

61) R.N.McDonald und T.W.Campbell, J. Org. Chem. 24, 1969 (1959)

62) G.Koßmehl, M.Härtel und G.Manecke, Makrom. Chem. 131, 15 (1970)

63) M.Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 406 (1960)

64) S.Misumi und M.Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 399 (1963)

65) P.Ribereau und P.Pastour, Bull. Soc. Chim. France 1969, 2076

66) G.Koßmehl und B.Bohn, Angew. Chem. 85, 230 (1973)

67) L.D.Bergelson und M.M.Shemyakin, Angew. Chem. 76, 113 (1964)

68) C.Trindle, J-T. Hwang und F.A.Carey, J. Org. Chem. 38, 2664 (1973)

69) A.W.Johnson und R.B.La Count, Tetrahedron 9, 130 (1960)

70) A.W.Johnson und R.T. Amel, Canad. J. Chem. 46, 461 (1968)

71) M.Schlosser, K.F.Christmann und A.Piskala, Chem. Ber. 103, 2814 (1970)

72) Ingo Sgustav, Diplomarbeit, FU Berlin, 1974

73) L.Horner, H.Hoffmann, H.G.Wippel und G.Klahre, Chem.Ber. 92, 2499 (1959)

74) L.Horner, W.Klink und H.Hoffmann, Chem. Ber. 96, 3133 (1963)

75) L.Horner, H.Hoffmann, W.Klink, H.Ertel und V.G.Toscano, Chem. Ber. 95, 581 (1962)

76) D.H.Wadsworth und W.D.Emmons, J.Am. Chem. Soc. 83, 1733 (1961)

77) D.H.Wadsworth, O.E.Schupp, E.J.Seus und I.A.Ford, J. Org. Chem. 30, 680 (1965)

78) E.J.Seus und V.Wilson, J.Org. Chem. 26, 5243 (1961)

79) B.A.Arbuzow und N.P.Bogonotseva, Sb. Statei Obshch. Khim. Akad. Nauk SSSR, 2 114 (1953)

80) R.M.Kellog, M.B.Groen und H.Wynberg, J.Org. Chem. 32, 3093 (1967)

81) DBP 1 092 472 v. 10.11. 1960 , BASF (Erf. W.Stilz und H.Pommer)

82) C.Dörken, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1505 (1888)

83) E.Buchta und F. Andree, Liebigs Ann. Chem. 640, 29 (1961)

84) P.Karrer und W.Ringli, Helv. chim. Acta.30, 863 (1947)

85) H.H. Hörhold, R. Kühmstedt, H. Wildner, H.P. Malecha, G. Klitsch und G. Drefahl, Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Math. Nat. R. , 21, 407 (1972)

86) M.Härtel, Diplomarbeit, FU Berlin 1967

87) A.T.Nielsen, W.J.Houlighan, Organic Reactions, Vol. 16, J.Wiley & sons, New York, 1968, 1 ff.

88) S.Trippett und D.M.Walker, J.Chem. Soc. 1961, 1266

89) A. Lüttringhaus und G.Schill, Chem. Ber. 93, 3048, (1960)

90) H.Keskin, R.E.Miller und F.F.Nord, J.Org. Chem. 16, 198 (1951)

91) F.Bohlmann, P.Herbst und J.Dohrmann, Chem. Ber. 96, 226 (1963)

92) V.I.Rogovik und Ya.L.Goldfarb, Khim. Geterosikl. Soedin 1965, 657

93) J.M.Billmann und J.A.Tonnis, J. Pharm. Sci. 60, 1184 (1971)

)4) A.Baeyer und V.Drewsen, Ber. Deut. Chem. Ges. 16, 2207 (1883)

)5) F.G.Fischer und K.Löwenberg, Chem. Ber. 66, 665 (1933)

)6) P.Karrer, C.H.Eugster und S.Perl, Helv. chim. Acta 32, 1013 (1949)

)7) M.Nakajima, I.Tomida und S.K.Takei, Chem. Ber. 92, 163 (1959)

)8) K.Wei, J.C. Mani und J.N.Pitts, J. Am. Chem. Soc. 89, 4225 (1967)

)9) N.A.Nesmeyanov, E.V.Binshtok und O.A.Reutov, Doklad. Akad. Nauk SSSR 198, 1102 (1971)

00) R.E.Miller und F.F.Nord, J. Org. Chem. 16, 1380 (1951)

01) Houben Weyl, Teil I , Band VII (1954)

02) A.E.Siegrist, Helv. chim. Acta 50, 906 (1967)

03) A.E.Siegrist und H.R.Meyer, Helv. chim. Acta 52, 1282 (1969)

04) A.E.Siegrist, P.Liechti, H.R.Meyer und K.Weber, Helv. chim. Acta 52, 2521 (1969)

05) Houben Weyl VII, 413-488

06) Advances in Org. Chem. 4 , 1-113 (1963)

07) G.Koßmehl und B.Bohn, Vortrag auf der Chemiedozententagung Münster, April 1973

08) N.Schapiro, Chem. Ber. 66, 1103 (1933)

09) R.E.Miller und F.F.Nord, J. Org. Chem. 16, 1720 (1951)

10) G.Lock und K.Stach, Chem. Ber. 76, 1252 (1943)

11) US Pat. 2 889 310 v. 2.6. 1959, V.D. Tughan, Imperial Chem. Ind. Ltd.

12) G.Koßmehl und B.Bohn, Vortrag auf der Polymeru 73 in Varna, Oktober 1973

13) R.N.McDonald und T.W.Campbell, J. Am. Chem. Soc. 82, 4669 (1960)

14) T.Nakaya und M.Imoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 1547 (1966)

15) G.Manecke und D.Zerpner, Makrom. Chem. 129, 183 (1969)

16) O.Doebner und W.v.Miller, Chem. Ber. 16, 1665 (1883)

17) T.Sone, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 1197 (1964)

18) H.Burger, Dissertation, Tübingen 1957

19) G.Koßmehl, M.Härtel und G.Manecke, Makrom. Chem. 131, 37 (1970)

20) A.A.Vansheidt und M.G.Krakovyak, Vysokomol. Soeden. 5, 805 (1963)

121) J.Seibl : Massenspektrometrei, Akad.Verlagsgesellschaft, Frankfurt /Main, 1970

122) M.Härtel, Dissertation, FU Berlin, 1970

123) A.D.Gross und R. Alan Jones : An Introduction to practical Infra-Red Spectroskopy, Butterworths London, 1969

124) D.H.Williams und I. Fleming : Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971

125) L.J.Bellamy : The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1958

126) H.D.Hartough : Thiophene and its Derivatives, Interscience Publishers, New York, 1952

127) K.Lunde und L.Zechmeister, Acta Chem. Scand. 8, 1421 (1954)

128) K.Tabei und E.Saritou, Bull. Chem. Soc. Jap. 42 , 2693 (1969)

129) J.L.Allan, D.G.Meakins und M.C.Whiting, J. Chem. Soc.(London), 1955, 1874

130) V.I.Minkin, Yu. A. Zhdanov, E.A.Medyantzeva und Yu.A.Ostroumov, Tetrahedron 23, 3651 (1967)

131) V.M.S.Gil und M.E.L.Saraiva, Tetrahedron 27, 1309 (1971)

132) M.A.El-Bayoumi, M.El-Aasser und F.Abdel-Halim, J. Am. Chem. Soc. 93, 586 (1971)

133) A. Sandoval und L.Zechmeister, J. Am. Chem. Soc. 69, 553 (1947)

134) G.Drefahl, R.Kühmstedt, H.Oswald und H.H.Hörhold, Makrom. Chem. 131, 89 (1970)

135) H.Kuhn, Angew. Chem. 71, 91 (1959)

136) G.Koßmehl und B.Bohn, Vortrag auf dem IUPAC-Symposium, Aberdeen 1973

137) D.Zerpner, Dissertation, FU Berlin, 1970

138) H.Kuhn, J. Chem. Phys. 16, 840 (1948)

139) H.Kuhn, J. Chem. Phys. 17, 1198 (1949)

140) H. Kuhn, Helv. chim. Acta 31, 1441 (1948)

141) L.N.Ferguson, Chem. Revs. 43, 408 (1948)

142) F.Sondheimer, D.A.Ben-Efraim und R.Wolovsky, J. Am. Chem. Soc. 83, 1675 (1961)

143) A.Yasuhara, S.Akiyama und M.Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 3638 (1972)

144) Y.Takeuchi, A.Yasuhara, S.Akiyama und M.Nakagawa, Bull. Chem. Soc. 46 909 (1973)

145) R.B.Woodward, J. Am. Chem. Soc. 63, 1123 (1941) und ibid. 64, 72 (1942)

146) E.Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1932); 83 632 (1933)

147) E.Heilbronner und H.Bock ; Das HMO Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1970, Band III S. 198 ff.

148) W.Broser, unveröffentlichte Mitteilung

149) J.W.van Reijendam, Dissertation, Groningen 1968

150) A.F.Hollemann und E.Wiberg : Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 1958

151) G.Drefahl und G.Plötner, Chem. Ber. 94, 907 (1961)

152) G.Drefahl und G.Plötner, Chem. Ber. 91, 1274 (1958)

153) G.Drefahl und G.Plötner, Chem. Ber. 91, 1285 (1958)

154) G.Koßmehl und B.Bohn, Vortrag IUPAC-Symposium, Rio de Janeiro 1974

155) G.Wettermark, L.Tegner, O.Martensson, Arkiv för Kemi 30, 185 (1968)

156) R.Pariser und P.G.Parr, J.Chem. Phys. 21, 466 (1953) ; ibid 21, 767 (1953)

157) J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953)

158) J.J.de Lange, J.M.Robertson und I.Woodward, Proc. Roy. Soc. (London) A171 , 398 (1939)

159) G.Ruban und D.Zobel, Institut für Kristallographie der FU Berlin, geplante Veröffentlichung

160) L.Pauling : Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie,

Weinheim, 1962

161) P.Sykes: Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S.11

162) C.J.Finder, M.G.Newton und N.L.Allinger, Acta Cryst. 30, 411 (1974)

163) S.M.Makin, G.A.Lapitzkii und A.M.Kolunova, Zh. Mendeleyev. All-Union Chem. Soc. 8, 708 (1963)

164) G.A.Lapitzkii, S.M.Makin und A.A.Berlin, Vysokomol. Soedin. A 9, 1274 (1967)

165) vermessen von Dr. Dietrich, Fritz Haber Institut der Max Planck - Gesellschaft, Berlin

166) D.D.Eley und G.D.Parfitt, Trans. Faraday Soc. 51, 1529 (1955)

167) J. Polymer Sci. Polymer Letters Edit. 11 , 389 (1973)

168) D. Hellwinkel: Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie, Springer Verlag, 1974

169) W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 596, 121 (1955)

170) R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 87 (1928)

Lebenslauf

Am 14. Januar 1944 wurde ich, Bodo Bohn, in Arnswalde/Pommern als Sohn des Modellbauers Wilhelm Bohn und seiner Ehefrau Anna, geb. Kluckow, geboren.

Von 1949 bis 1957 besuchte ich die Grundschule in Berlin-Prenzlauer Berg. Bis zur 1961 bestandenen Reifeprüfung war ich Schüler der "Käthe Kollwitz Oberschule in Berlin NO55. Nach der Übersiedlung in den westlichen Teil der Stadt besuchte ich ein Jahr die "Albert-Einstein-Schule" in Berlin Britz und erhielt 1962 das Anerkennungsschreiben für mein Ostberliner Reifezeugnis.

Im WS 1962/63 begann ich,an der Freien Universität Berlin Chemie zu studieren,und legte im Mai 1966 die Diplomvorprüfung ab. Nachdem ich im Mai 1970 die Diplomprüfung in Chemie bestanden hatte, begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.Koßmehl meine Diplomarbeit "Synthese von einigen Oligomeren mit Butadienylen-Einheiten", die ich im März 1971 beendete.

Seit dem Frühjahr 1971 war ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin beschäftigt. Seit dieser Zeit bin ich am gleichen Institut als wissenschaftlicher Assistent tätig.